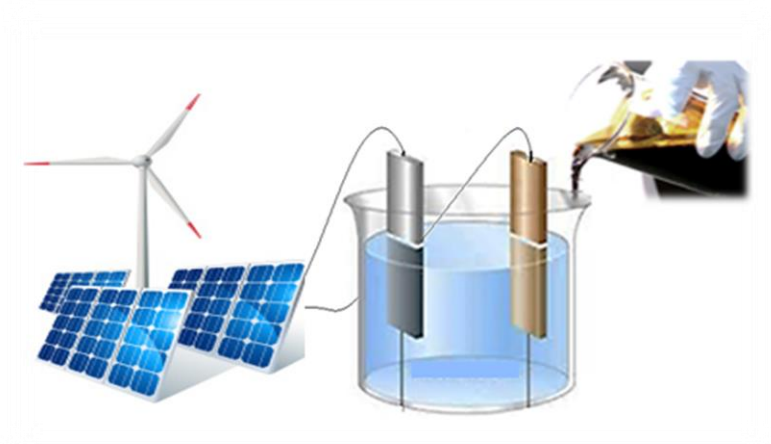




**ISEL**

INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA



## **Produção de gás de síntese através da eletrólise da água usando biomassa liquefeita**

**KATELINE SILVÂNIA CABRAL DA MOURA**

(Licenciada Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica – Ramo Processos Químicos

Orientadores:

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

Professor Doutor João Carlos Moura Bordado

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria Da Silva João

Vogais:

Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna

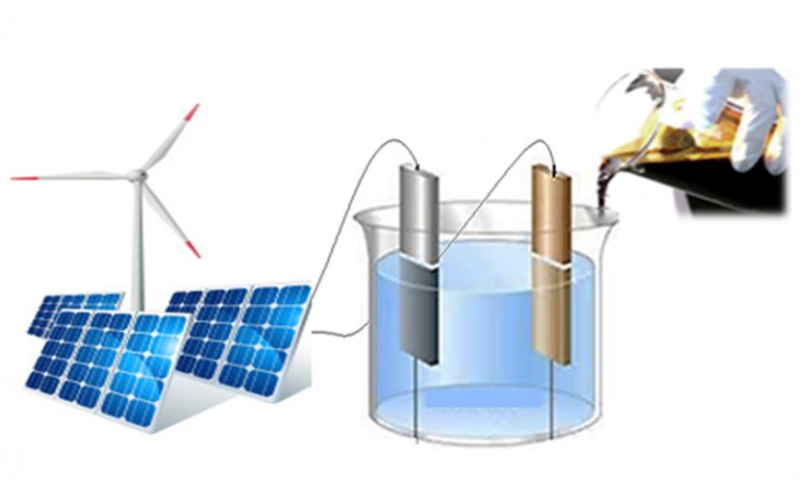
Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

**Dezembro de 2016**





**ISEL**  
INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA



## **Produção de gás de síntese através da eletrólise da água usando biomassa liquefeita**

**KATELINE SILVÂNIA CABRAL DA MOURA**  
(Licenciada Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica – Ramo Processos Químicos

Orientadores:

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Professor Doutor João Carlos Moura Bordado

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria Da Silva João

Vogais:

Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna  
Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

**Dezembro de 2016**



# DEDICATÓRIA

*Dedico à mãe, Edna, pelo apoio e amor incondicional.*

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante dos meus olhos”.

Isaac Newton



# AGRADECIMENTOS

Apesar da dissertação de mestrado ser um processo solitário que qualquer investigador está sujeito, a elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas. Gostaria, de expressar toda a minha gratidão e apreço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esta tarefa se tornasse uma realidade. Quero manifestar a todos os meus sinceros agradecimentos:

Em primeiro lugar, queria agradecer ao professor Doutor João Fernando Pereira Gomes e, ao professor João Carlos Moura Bordado pela confiança que depositaram em mim, orientação, disponibilidade e pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Margarida Mateus, por ter me disponibilizado o produto resultante da liquefação, utilizado neste trabalho experimental.

Também gostaria de agradecer ao engenheiro José João Santana Campos Rodrigues e, ao mestre Luís Filipe Sanches Guerra pela orientação, disponibilidade, comentários e sugestões, bem como no esclarecimento de dúvidas a nível laboratorial, para me ajudar a levar a bom porto este trabalho.

Agradeço ao engenheiro Jaime Filipe Borges Puna pela disponibilidade, comentários e sugestões e pelas palavras de incentivo. Ao Doutor Auguste Fernandes, Teresa Santos, Luísa Martins e Ana Paula Ribeiro pela disponibilidade que sempre revelaram para comigo na execução do presente trabalho.

À minha mãe, Edna Gomes Cabral, pelo amor incondicional. Mãe, tu me geraste e me deste amor, carinho, educação e me ensinaste a ler e a escrever. Devo tanto a ti... a ti, que muitas vezes, renunciaste aos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, partilho a alegria deste momento contigo.

A todos os meus familiares, irmãos, primos, tios e sobrinhos. Não citarei nomes, para não me esquecer de ninguém. Mas existem aquelas pessoas especiais que diretamente me inspiram e que sempre me incentivaram. Aos modelos em que procuro me espelhar sempre: à minha bisavó materna Margarida Sanches Correia e à minha avó materna Joana Sanches Correia Gomes, pelo amor, e por me terem ensinado a ser nobre, na essência da

palavra. E ainda, pela garra, perseverança e otimismo contagiantes até hoje. Que falta vocês me fazem!

Ao meu namorado, Leo Moreno, por todo o amor, carinho e paciência, por estar sempre ao meu lado e me fazer rir mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço, a todos os meus amigos e os professores, desde os mais antigos aos mais recentes, por me terem acompanhado neste percurso, por me apoiarem. Dos quais, destaco, os meus colegas de laboratório, Marta Ramos e Mário Filipe Lima do Vale a quem agradeço por todo o apoio, partilha de conhecimento, companheirismo e boa disposição que proporcionaram ao longo destes meses. Mais uma vez agradeço ao colega Luís Filipe Sanches Guerra, pelo estímulo, mesmo quando o cansaço parecia me abater e, principalmente, pela confiança e o carinho de sempre.

A Ti agradeço, meu Deus pela realização dos meus planos e sonhos. Agradeço pelas pessoas que o Senhor colocou no meu caminho, algumas delas me inspiraram, me ajudaram, me desafiaram e me encorajaram nesta etapa mais importante da minha vida. Confio que continuará a conduzir os meus passos em direção à tua vontade perfeita e soberana. Obrigada por tudo!



# TRABALHOS PUBLICADOS

A seguir, estão enumerados alguns trabalhos sujeitos a arbitragem internacional:

## **Apresentação por Painel**

Comunicação por painel intitulada, “Produção de gás de síntese através da eletrólise da água, usando biomassa liquefeita”, XXI Encontro da Sociedade Portuguesa de Eletroquímica & XVIII Encontro Ibérico de Eletroquímica, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal (2016).

## **Apresentação Oral**

Comunicação Oral intitulada, “Produção de gás de síntese através da eletrólise da água, usando o conceito *Electrocracking*” para participação na conferência XXII Encontro Luso-Galego de Química, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal (2016).

## **Artigo Científico**

Submissão de um artigo de arbitragem científico intitulado *Synthesis gas production from water electrolysis, using the Electrocracking concept*, à revista científica internacional *Renewable Energy*.



# RESUMO

A procura mundial de energia tem vindo a aumentar nas últimas décadas. A produção de gás de síntese tem uma importância histórica nos períodos de escassez energética, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial. Atualmente, é considerado a melhor alternativa aos combustíveis fósseis a fim de assegurar a sustentabilidade energética.

O presente trabalho de investigação consiste na produção de gás de síntese através da eletrólise da água, recorrendo ao uso de energia elétrica renovável, e ainda, de biomassa liquefeita como fonte de carbono necessária à obtenção de monóxido e dióxido de carbono. O trabalho foi dividido em duas fases: realização de ensaios a “céu aberto” e, no protótipo laboratorial de 100W, usando quatro eletrolisadores diferentes (A, B, C e D), onde as principais diferenças entre eles, residem no material de que é constituído e, no tipo e quantidade de eletrodos. Foram estudadas a influência da concentração do eletrólito, temperatura e pressão nas principais saídas do processo, tais como: o caudal dos gases produzido, os teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono e oxigénio, bem como, a energia consumida no processo.

Tendo em conta os resultados obtidos no eletrolisador D, nos ensaios de otimização, as condições ótimas obtidas foram as seguintes: eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20 % de liquefeito, pressão de 1 bar, temperatura de 70 °C e densidade de corrente igual a 0,10 A/cm<sup>2</sup>. Nestas condições obtiveram-se teores de monóxido, dióxido de carbono e oxigénio iguais a 25,32, 0,00 e 8,01 % (percentagens volumétricas), respetivamente. Por sua vez, o caudal total da mistura gasosa produzida e a energia consumida foram, respetivamente, iguais a 8,31 L/h e 7,75 Wh/L.

**Palavras-chave:** Gás de síntese; Eletrólise da água; Liquefação de Biomassa; Eletrólito; Energia Renovável, Combustíveis Sintéticos Renováveis.



# ABSTRACT

The global demand for energy has been increasing in recent decades. The synthesis gas production has a historical importance in times of energy shortage, especially during World War II. Today, it is considered as the best alternative to fossil fuels in order to ensure energy sustainability.

The present research work is focused on the synthesis gas production by water electrolysis, using renewable electric energy and, further on, liquefied biomass as a carbon source, necessary for obtaining carbon monoxide and carbon dioxide. This work was divided into two phases: study the performance in the open circuit tests and, in the laboratory prototype of 100W, using four different electrolyzers (A, B, C and D), where the main differences between them, are the structural material and also the type and amount of electrodes. It was studied the influence of the concentration of electrolyte, temperature and pressure in the main process outputs: the flow rate of the produced gas, carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen composition, as well, the energy consumed in the process.

Taking into account the results of the electrolyzer D, in the optimization tests, the optimal conditions were obtained as follows: 1.2M NaOH electrolyte mixed with 20 % liquefied, pressure of 1 bar, temperature of 70 °C and current density of 0.10 A/cm<sup>2</sup>. Applying these conditions, it was possible to obtain monoxide carbon, dioxide carbon and oxygen yields of 25.32, 0.00 and 8.01 % (volumetric compositions), respectively. In turn, the total flow of the gas mixture produced and the energy consumed were, respectively, equal to 8.31 L/ h and 7.75 Wh / L.

**Keywords:** Synthesis Gas; Water Electrolysis; Biomass Liquefaction; Electrolyte; Renewable Energy; Renewable Synthetic Fuels.



# ÍNDICE DE MATÉRIAS

Dedicatória.....	i
Agradecimentos .....	iii
Trabalhos Publicados.....	v
Resumo .....	vii
Abstract.....	ix
Índice de Matérias .....	xi
Índice de Figuras .....	xv
Índice de Tabelas .....	xix
Siglas/abreviaturas.....	xxv
Unidades de medida.....	xxix
1. ENQUADRAMENTO .....	1.1
1.1 Motivação pessoal para a escolha do tema.....	1.3
1.2 Principal objetivo trabalho.....	1.3
1.3 Estrutura Trabalho Final de Mestrado .....	1.4
1.4 Plano de trabalho .....	1.5
1.5 Metodologia de investigação .....	1.6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2.1
2.1 ENQUADRAMENTO ENERGÉTICO .....	2.1
2.1.1 Enquadramento energético mundial .....	2.2
2.1.2 Panorama Nacional.....	2.7
2.1.3 Energia Solar .....	2.12
2.1.4 Energia Eólica.....	2.13
2.2 ELETRÓLISE DA ÁGUA .....	2.15
2.2.1 Evolução histórica .....	2.16
2.2.2 Tecnologias atuais .....	2.17
2.2.2.1 Eletrólise Alcalina .....	2.17
2.2.2.2 Eletrólise PEM .....	2.18
2.2.2.3 Eletrólise SOEC .....	2.19
2.2.3 Analogia do circuito elétrico de uma célula eletrolítica .....	2.21
2.2.4 Tendências de pesquisa .....	2.23
2.2.4.1 Eléttodos.....	2.23

# ÍNDICE DE MATÉRIAS (Continuação)

2.2.4.2	Eletrocatalisadores .....	2.24
2.2.4.3	Eletrólitos .....	2.25
2.2.5	Recentes inovações.....	2.27
2.3	TECNOLOGIA DE GÁS DE SÍNTESE.....	2.28
2.3.1	Produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir de gás de síntese.....	2.30
2.3.1.1	Síntese de <i>Fischer-Tropsch</i> .....	2.30
2.3.1.2	Metano e suas aplicações .....	2.31
2.3.1.3	Metanol e suas aplicações .....	2.32
2.3.2	Produção de gás de Síntese.....	2.33
2.3.2.1	<i>Steam Reforming</i> .....	2.33
2.3.2.2	Oxidação Parcial de Hidrocarbonetos .....	2.34
2.3.2.3	Gaseificação de Carvão/ biomassa .....	2.35
2.3.2.4	Co eletrólise.....	2.36
2.3.3	<i>GreenSynFuel</i> – um novo paradigma energético para uma sociedade de baixo carbono .....	2.38
2.3.4	Conceito do Projeto PAC e <i>Electrocracking</i> .....	2.40
2.4	LIQUEFAÇÃO DE BIOMASSA.....	2.43
2.4.1	Biomassa.....	2.43
2.4.1.1	Processos de conversão de biomassa .....	2.46
2.4.2	Abordagem Histórica.....	2.47
2.4.3	Tecnologias atuais .....	2.48
2.4.3.1	Liquefação usando solventes convencionais.....	2.49
2.4.3.2	Liquefação com o aquecimento por micro-ondas .....	2.50
2.4.3.3	Liquefação com o aquecimento Ultrassom-Assistida .....	2.51
2.4.4	Produto da liquefação de biomassa .....	2.52
2.4.4.1	Cortiça liquefeita: Preparação e Caracterização .....	2.53
3.	TRABALHO EXPERIMENTAL .....	3.1
3.1	PLANEAMENTO DAS ATIVIDADES A REALIZAR NO LTQ/ISEL .....	3.1
3.2	CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	3.1
3.3	REAGENTES .....	3.3
3.4	MATERIAL E EQUIPAMENTO .....	3.3



# ÍNDICE DE MATÉRIAS (Continuação)

3.5	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL .....	3.9
3.5.1	Preparação de várias soluções de eletrólito .....	3.9
3.5.2	Determinação da condutividade e do pH.....	3.11
3.5.3	Produção de gás de síntese .....	3.12
3.5.3.1	REATOR A CÉU ABERTO: testes básicos de funcionamento da eletrólise 3.12	
3.5.3.2	Protótipo laboratorial de 100W .....	3.13
3.5.4	Exploração de novos eletrólitos: os líquidos iônicos .....	3.17
3.5.5	Técnica de Caracterização do eletrólito .....	3.19
3.5.5.1	Determinação da massa volúmica .....	3.19
3.5.5.2	Análise FT-IR.....	3.20
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	4.1
4.1	RECOLHA DE DADOS .....	4.1
4.1.1	Reator em céu aberto: uma célula de aço, princípios básicos de funcionamento da eletrólise .....	4.3
4.1.2	Reator em céu aberto: uma célula de rede de níquel, princípios básicos de funcionamento da eletrólise .....	4.10
4.1.3	Teste no protótipo laboratorial de 100W .....	4.11
4.2	TRATAMENTO DE RESULTADOS .....	4.24
4.2.1	Reator em céu aberto: uma célula de aço, Princípios básicos de funcionamento da eletrólise .....	4.25
4.2.1.1	Estudo da natureza do eletrólito .....	4.25
4.2.1.2	Variação da concentração de hidróxido de sódio.....	4.30
4.2.1.3	Variação da concentração de liquefeito .....	4.32
4.2.2	Reator em céu aberto: uma célula de rede níquel, princípios básicos de funcionamento da eletrólise .....	4.34
4.2.3	Testes no protótipo laboratorial de 100 W .....	4.36
4.2.3.1	ELETROLISADOR A: três células de aço, testes preliminares.....	4.40
4.2.3.1.1	Varrimento do caudal com a intensidade de corrente .....	4.40
4.2.3.1.2	Traçado da curva de polarização .....	4.44
4.2.3.2	ELETROLISADOR B: seis células de aço, estudo da temperatura .....	4.46
4.2.3.2.1	Influência da temperatura .....	4.47

## ÍNDICE DE MATÉRIAS *(Continuação)*

4.2.3.3	ELETROLISADOR C: seis células de rede de níquel, minimização do depósito de carbono .....	4.50
4.2.3.1	ELETROLISADOR D: oito células de aço, Otimização do processo..	4.55
4.2.3.1.1	Influência da pressão .....	4.56
4.2.4	Estudo de novos eletrólitos: líquidos iônicos .....	4.65
4.2.5	Técnicas de caracterização do eletrólito.....	4.66
4.2.5.1	Massa volúmica do eletrólito .....	4.66
4.2.5.2	Análise FT-IR.....	4.67
4.3	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS .....	4.70
5.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....	5.1
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	6.1
7.	ANEXOS.....	7.1

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Resumo das fontes de energia primária. ....	2.1
Figura 2.2 – Produção da energia primária ( <i>BP Outlook, 2016</i> ). ....	2.3
Figura 2.3 – Consumo da energia primária no mundo, em milhões de toneladas de equivalente de petróleo ( <i>BP Energy Outlook 2035, 2016</i> ). ....	2.4
Figura 2.4 – Consumo Regional de energia primaria, em bilhões de toneladas equivalentes de petróleo, e a média de 10 anos, % por ano ( <i>BP Energy Outlook 2035,</i> <i>2016</i> ). ....	2.4
Figura 2.5 – Consumo de energia renováveis por região ( <i>BP Energy Outlook 2035,</i> <i>2016</i> ). ....	2.5
Figura 2.6 – Evolução da Dependência Energética de Portugal, em percentagem ( <i>Eurostat, 2016</i> ). ....	2.7
Figura 2.7 – Consumo da energia primária na união Europeia e em Portugal, em $10^3$ tep ( <i>Eurostat, 2016</i> ). ....	2.8
Figura 2.8 – Evolução das emissões nacionais de Gases com Efeito de Estufa ( <i>APA,</i> <i>2015</i> ). ....	2.10
Figura 2.9 – Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2013, em Portugal ( <i>DGEG, 2015</i> ). ....	2.10
Figura 2.10 – Repartição das fontes na produção de eletricidade em Portugal continental em 2016 ( <i>APREN, 2016</i> ). ....	2.12
Figura 2.11 – Produção de energia fotovoltaica, por região ( <i>DGEG, 2015</i> ). ....	2.13
Figura 2.12 – Evolução da produção da energia eólica e equipamentos instalados ( <i>DGEG, 2015</i> ). ....	2.14
Figura 2.13 – Representação Esquemática da principal operação da eletrólise alcalina e PEM ( <i>Carmo et al., 2013</i> ). ....	2.18
Figura 2.14 – Representação esquemática de eletrolisadores SOEC ( <i>Ni, 2008</i> ). ....	2.19
Figura 2.15 – Analogia de um circuito elétrico de uma célula eletrolítica ( <i>Zeng et al.,</i> <i>2010</i> ). ....	2.21
Figura 2.16 – Estrutura geral dos solventes iônicos líquidos ( <i>Granström, 2009</i> ). ....	2.25
Figura 2.17 - Diagrama esquemático da rede de energia elétrica, que pode ser usada na geração de hidrogénio ( <i>Barbir, 2005</i> ). ....	2.27
Figura 2.18 – Aplicação de gás de Síntese, em 2014 ( <i>Technavio, 2014</i> ). ....	2.29

## ÍNDICE DE FIGURAS (Continuação)

Figura 2.19 – Algumas rotas importantes, obtidas a partir de gás de síntese ( <i>Dalai et al., 2009</i> ).....	2.29
Figura 2.20 – Produção de gás de síntese, através da co eletrólise do vapor de água e dióxido de carbono (Adaptado de <i>Redissi et al., 2013</i> ).....	2.36
Figura 2.21 – Representação esquemática do projeto PAC 2020.....	2.40
Figura 2.22 – Estrutura dos principais componentes da biomassa ( <i>Pierson et al., 2013</i> ). .....	2.44
Figura 2.23 – Processos físicos do tratamento de biomassa ( <i>Demirbas, 2008; Huang et al., 2015</i> ).....	2.46
Figura 2.24 – Processo de Liquefação, usando solventes convencionais ( <i>Bordado, 2015a</i> ).....	2.50
Figura 2.25 – Aplicações de produtos resultantes de biomassa ( <i>adaptado de Bordado, 2015b</i> ).....	2.52
Figura 2.26 – Procedimento da liquefação de cortiça e a refinação dos produtos da reação ( <i>Mateus et al., 2016</i> ). ....	2.54
Figura 2.27 – Espectro FTIR de produtos de liquefação e extratos: A – Cortiça; B – cortiça liquefeita; C – extrato orgânico e extratos aquoso ( <i>Mateus et al., 2016</i> ). ....	2.55
Figura 3.1 – Planeamento sequencial das atividades a desenvolver neste trabalho experimental. ....	3.1
Figura 3.2 – Protótipo laboratorial de potência de 100 W.....	3.4
Figura 3.3 – Eléttodos de aço usados, neste trabalho experimental. ....	3.5
Figura 3.4 – Eléttodos da rede de níquel. ....	3.5
Figura 3.5 – Os diferentes eletrolisadores usados neste trabalho experimental. ....	3.5
Figura 3.6 – Representação esquemática do processo de produção de gás de síntese, no protótipo laboratorial de 100 W.....	3.8
Figura 3.7 – Cortiça liquefeita. ....	3.10
Figura 3.8 – Condutivímetro da marca <i>Crison</i> . ....	3.11
Figura 3.9 – Funcionamento do reator em circuito aberto. ....	3.12
Figura 3.10 - Esquema do analisador ORSAT ( <i>Energética, 2012</i> ). ....	3.15
Figura 3.11 – Analisadores portáteis usados para medir as composições de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> , respetivamente. ....	3.16

## ÍNDICE DE FIGURAS (Continuação)

Figura 3.12 – Equipamentos utilizados na análise FT-IR. ....	3.21
Figura 4.1 – Curva da polarização, para diferentes eletrólitos testados no reator a céu aberto. ....	4.26
Figura 4.2 – Estudo do comportamento de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a diferentes concentrações. ....	4.28
Figura 4.3 – Estudo do comportamento de misturas de NaOH 0,4M e $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,7M, em diversas proporções. ....	4.29
Figura 4.4 – Estudo da tensão aplicada versus densidade de corrente, para a mistura de 10% liquefeito com NaOH a diferentes concentrações. ....	4.30
Figura 4.5 – Influência da concentração de liquefeito, na densidade de corrente produzida. ....	4.31
Figura 4.6 – Estudo da tensão aplicada versus densidade de corrente, para cada uma das soluções de NaOH 1,2 M misturada com diferentes concentrações de liquefeito. ....	4.32
Figura 4.7 – Influência da concentração de liquefeito, na densidade de corrente produzida. ....	4.33
Figura 4.8 – Comparação da curva de polarização obtida no reator a céu aberto, usando NaOH 1,2 M como eletrólito, e ainda, elétrodos de aço e elétrodos da rede de níquel. ....	4.34
Figura 4.9 – Comparação da curva de polarização, do eletrólito NaOH 1,2 M obtida nos eletrolisadores A e B. ....	4.35
Figura 4.10 – Curva de Calibração dos gases $\text{CO}_2$ , $\text{O}_2$ e $\text{CH}_4$ . ....	4.38
Figura 4.11 – Varrimento do caudal de gás produzido e a energia consumida com densidade de corrente para $T = 60$ e $70^\circ\text{C}$ . ....	4.41
Figura 4.12 – Depósito de nanopartículas do carbono de biomassa, no interior do eletrolisador. ....	4.43
Figura 4.13 – Comparação da curva de polarização, usando NaOH 1,2 M como eletrólito, no reator a céu aberto e no eletrolisador A. ....	4.44
Figura 4.14 – Comparação da curva de polarização, usando NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito, como eletrólito, no reator a céu aberto e no eletrolisador A. ....	4.44
Figura 4.15 – Comportamento da densidade de corrente, tensão aplicada e da temperatura ao longo do tempo, usando como eletrólito a mistura entre NaOH 1,2 M e liquefeito (10 %) no eletrolisador B (ensaio 37). ....	4.48

## ÍNDICE DE FIGURAS (Continuação)

Figura 4.16 – Comportamento da tensão e da temperatura ao longo do tempo de ensaio usando NaOH 1,2 M como eletrólito, no eletrolisador C.....	4.50
Figura 4.17 – Comparação da curva de polarização, usando como eletrólito NaOH 1,2 M obtida nos eletrolisadores A e C. ....	4.51
Figura 4.18 – Comportamento da tensão e da temperatura ao longo do tempo de ensaio, usando NaOH 1,2 M misturado com 10% liquefeito como eletrólito, no eletrolisador C. ....	4.52
Figura 4.19 – Comparação da curva de polarização, do eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito, obtida nos eletrolisadores A e C. ....	4.53
Figura 4.20 – Comportamento da densidade de corrente e, da temperatura ao longo do tempo à pressão atmosférica.....	4.56
Figura 4.21 – Variação da tensão aplicada por célula, para a pressão de 2 bar, ao fim de 2 horas de ensaio. ....	4.57
Figura 4.22 – Influência da pressão, no caudal do produzido e na energia consumida, para o eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito, à temperatura de 70 °C. ....	4.58
Figura 4.23 – Influência da pressão na composição dos gases produzidos, usando NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito como eletrólito, à temperatura de 70 °C.....	4.59
Figura 4.24 – Influência da pressão razão H <sub>2</sub> :CO, para o eletrólito NaOH 1,2 M mais 20 % liquefeito, à temperatura de 70 °C.....	4.59
Figura 4.25 – Variação da densidade de corrente, ao longo do tempo.....	4.62
Figura 4.26 – Influência da pressão, no caudal de gás produzido e na energia consumida, para NaOH 0,4 M + (% C grafite), à temperatura de 70 °C.....	4.63
Figura 4.27 – Influência da pressão na composição dos gases produzidos, para NaOH 0,4 M + (% C grafite), à temperatura de 70 °C. ....	4.63
Figura 4.28 – Estudo da influência da pressão na razão H <sub>2</sub> :CO, para NaOH 0,4 M + (% C grafite) à temperatura de 70 °C.....	4.64
Figura 4.29 – Espectros FTIR normalizado (1) e (2), os espectros FTIR normalizados, mais a alteração da escala.....	4.68

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Marco histórico do processo eletrólise (Zeng et al., 2010). ....	2.16
Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de eletrólise alcalina, PEM e SOEC (Zeng et al., 2010).....	2.20
Tabela 2.3 – Reação de Sabatier (Zhang et al., 2013).....	2.31
Tabela 2.4 – Reações envolvidas na formação de metano, a partir de gás de síntese (Moulijn et al., 2001).....	2.32
Tabela 2.5 – As principais reações que ocorrem durante o processo <i>steam reforming</i> de gás natural e/ou nafta (Moulijn et al., 2001). ....	2.33
Tabela 2.6 – Reações típicas que ocorrem durante o processo de oxidação parcial de gás natural/hidrocarbonetos (Moulijn et al., 2001).....	2.34
Tabela 2.7 – Reações que ocorrem durante o processo de gaseificação (Moulijn et al., 2013).....	2.35
Tabela 2.8 – Processos de liquefação direta de biomassa (Behrendt et al., 2008; Toor et al., 2011).....	2.48
Tabela 3.1 – As fases de desenvolvimento do trabalho experimental.....	3.2
Tabela 4.1 – Registo dos valores do pH e condutividade de alguns eletrólitos utilizados, no início e no fim de cada ensaio, em reator a “céu aberto”. ....	4.1
Tabela 4.2 – Registo dos valores da intensidade de corrente, para uma mesma tensão aplicada a diversas soluções de eletrólito. ....	4.4
Tabela 4.3 – Registo dos valores da intensidade de corrente, para uma mesma tensão aplicada a diversas soluções de eletrólito. ....	4.5
Tabela 4.4 – Registo dos valores da intensidade de corrente, para uma mesma tensão aplicada para misturas de hidróxido de sódio e Carbonato de sódio.....	4.6
Tabela 4.5 – Registo valores da tensão aplicada versus da intensidade de corrente produzida, para diferentes concentrações de NaOH (x M) misturado com 10 % liquefeito.....	4.7
Tabela 4.6 – Registo valores da tensão aplicada versus da intensidade de corrente produzida, para diferentes concentrações de NaOH (xM) misturado com 10 % liquefeito, (Continuação). ....	4.8

## ÍNDICE DE TABELAS (Continuação)

Tabela 4.7 – Registo dos valores da tensão aplicada <i>versus</i> da intensidade de corrente produzida, usando como eletrólito NaOH 1,2 M com diferentes concentrações de liquefeito.....	4.9
Tabela 4.8 – Registo dos valores da intensidade de corrente obtidas em reator a céu aberto, usando elétrodos de níquel, para os eletrólitos NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 10 % liquefeito, respetivamente. ....	4.10
Tabela 4.9 – Registo do volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume, a intensidade de corrente aplicada ao eletrolisador A, usando NaOH 1,2 M como eletrólito e, análise da composição com analisador ORSAT. ....	4.12
Tabela 4.10 – Condutividade, temperatura, intensidades de corrente, volume gás medido na proveta, o tempo, volume de gás absorvido no analisador de ORSAT e composição determinado com analisadores portáteis, no eletrolisador A, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 5, 10 e 15 % liquefeito, respetivamente.....	4.13
Tabela 4.11 – Dados necessários para determinar a densidade dos eletrólitos, usados neste trabalho experimental. ....	4.14
Tabela 4.12 – Registo dos valores da intensidade de corrente e tensão aplicada ao eletrolisador A, usando como eletrólitos NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito. ....	4.14
Tabela 4.13 – Valores da massa volúmica dos eletrólitos, volume de gás medido na proveta, o tempo que demora a percorrer e, a composição dos gases com os analisadores portáteis, no eletrolisador A, usando NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, como eletrólito.....	4.15
Tabela 4.14 – Condutividade, temperatura, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrolisador B, usando como eletrólito NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 5, 10 e 20 % liquefeito, respetivamente.....	4.16
Tabela 4.15 – Registo de valores da intensidade de corrente, tensão aplicada e, da temperatura ao longo do tempo de ensaio, usando NaOH 1,2 M juntamente com 10% liquefeito como eletrólito, no eletrolisador B.....	4.17
Tabela 4.16 – Variação da tensão aplicada e temperatura ao longo do tempo, para I=4,0 A e a rotação da bomba de 40 rpm, usando NaOH 1,2 M como eletrólito. ....	4.18



## ÍNDICE DE TABELAS (Continuação)

Tabela 4.17 – Registo dos valores da intensidade de corrente e tensão aplicada ao eletrolisador C, para NaOH 1,2 M sem liquefeito, à temperatura de 60 °C.....	4.18
Tabela 4.18 – Variação da tensão aplicada e temperatura ao longo do tempo, para NaOH 1,2 M misturado com 10% liquefeito, para I=4,0 A e a rotação da bomba de 40 rpm.	4.19
Tabela 4.19 – Registo dos valores da intensidade de corrente e tensão aplicada ao eletrolisador C, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito. .....	4.19
Tabela 4.20 – Condutividade, temperatura, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrolisador C, usando como eletrólito NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 10 e 20 % liquefeito, respetivamente.....	4.20
Tabela 4.21 – Variação da tensão aplicada, intensidade de corrente e temperatura, ao longo do tempo para NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, para pressão de 1 bar. ....	4.20
Tabela 4.22 - Variação da tensão aplicada e temperatura, ao longo do tempo, usando NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, para intensidade de corrente igual a 2 A e pressão de 2 bar. ....	4.21
Tabela 4.23 – Condutividade inicial e final, densidade inicial e final, temperatura, pressão, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrolisador D, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito. ....	4.21
Tabela 4.24 – Variação da intensidade de corrente e temperatura, ao longo do tempo para o eletrólito NaOH 0,4 M contendo as percentagens de carbono (grafite) para a tensão aplicada de 32 V e pressão de 1 bar. ....	4.22
Tabela 4.25 – Registo das massas dos elétrodos antes e depois da realização dos três últimos ensaios, no eletrolisador D.....	4.23
Tabela 4.26 – Condutividade, densidade inicial e final, temperatura, pressão, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrolisador D, usando como eletrólito NaOH 0,4 M mais as nanopartículas de grafite. ....	4.23
Tabela 4.27 – Condições de calibração. ....	4.38

## ÍNDICE DE TABELAS (Continuação)

Tabela 4.28 – Registo dos valores do caudal de gás, a energia consumida no processo com a variação da intensidade de corrente, bem como a composição dos gases produzidos. ....	4.40
Tabela 4.29 – Densidade de corrente, caudal volumétrico, energia consumida e, a composição dos gases com o analisador de ORSAT e analisadores portáteis, no eletrolisador A, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 5, 10 e 15 % liquefeito, respetivamente.....	4.42
Tabela 4.30 – Densidade de corrente, caudal total de gás e a composição dos gases, bem como a energia consumida, no eletrolisador A usando como eletrólito NaOH 1,2M e NaOH 1,2M misturado com 20% liquefeito.....	4.45
Tabela 4.31 – Densidade de corrente, o caudal de gás, a composição dos gases e a energia consumida no processo, usando como eletrólito NaOH 1,2M misturado com 5, 10 e 20% liquefeito no eletrolisador B, respetivamente.....	4.47
Tabela 4.32 – Caudal de gás, a composição dos gases, bem como a energia consumida e a densidade de corrente obtidos, no eletrolisador C. ....	4.54
Tabela 4.33 – Registo dos valores de caudal e composição dos gases nos analisadores portáteis, bem como a energia consumida e a densidade de corrente, no eletrolisador D, usando o eletrólito NaOH 1,2M com 20 % liquefeito. ....	4.58
Tabela 4.34 – Valores das massas do depósito de carbono, nos elétrodos depois da realização dos três últimos ensaios, no eletrolisador D. ....	4.61
Tabela 4.35 – Registo dos valores de caudal, a energia consumida, bem como a composição dos gases, usando como eletrólito NaOH 0,4M + (%C grafite) no eletrolisador D. ....	4.62
Tabela 4.36 – Registo dos valores de condutividade e pH, para cada concentração de 0,5M.....	4.65
Tabela 4.37 – Valores de massa volúmica de cada um dos eletrólitos, usado nos eletrolisadores.....	4.66
Tabela 4.38 – Identificação das amostras analisadas no espectrofotómetro FT-IR. ....	4.67
Tabela 4.39 – Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental. ....	4.70

## ÍNDICE DE TABELAS (*Continuação*)

Tabela 4.40 – Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental ( <i>Continuação</i> ).....	4.71
Tabela 4.41 – Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental ( <i>Continuação</i> ).....	4.72



## SIGLAS/ABREVIATURAS

AI	Aviação Internacional
ACR	Ângelo Custódio Rodrigues, S.A.
APA	Associação Portuguesa do Ambiente
APREN	Associação Portuguesa de Energias Renováveis
BFH	<i>Bundesforschungsanstalt fur Forst- und Holzwirtschaft Process</i>
bio-DME	bio dimetil-éter
bio-ETBE	bio éter etil-tert-butílico
bio-MTBE	bio éter metil-tert-butílico
BP	<i>British Petroleum</i>
C	Concentração molar
CECAC	Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas
CEP	Consumo de Energia Primária
CERENA	Centro de Ambiente e Recursos Naturais do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
CH <sub>4</sub>	Metano
CMP	Cimentos Macieira e Pataias
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
COP21	Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas
$\Delta H^{\circ}_{298}$	Variação de entalpia padrão a 298 K
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
<i>Ec</i>	<i>Energia consumida no processo</i>

## SIGLAS/ABREVIATURAS (*Continuação*)

$e_i$	número de elétrodos utilizados no eletrolisador D
ENAAC	Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas
EUA/USA	Estado Unidos de América/ <i>United States of America</i>
Exp	Exportações
FER	Fontes de Energia Renováveis
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
<i>FSU</i>	<i>Former Soviet Union</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelhos com transformadas de Fourier
GC	<i>Gas Chromatograph</i>
GEEs	Gases com Efeito de Estufa
GSYF	<i>GreenSynFuel</i>
H <sub>2</sub>	Hidrogénio
I	Intensidade de corrente
IEA	<i>International Energy Agency</i>
Imp	Importações
IPCC	Painel Intergovernamental para Alterações Climáticas
ISEL	Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
ISQ	Instituto de Soldadura e Qualidade
J	densidade de corrente
k	condutividade elétrica do eletrólito
k <sub>f</sub>	condutividade do eletrólito no fim do ensaio
k <sub>i</sub>	condutividade do eletrólito no início no ensaio
LBL	<i>Lawrence Berkeley Laboratory</i>
liq	liquefeito

## SIGLAS/ABREVIATURAS (*Continuação*)

LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
<i>LTC</i>	<i>Low Temperature Conversion</i>
LTQ	Laboratório de Tecnologia Química
LULUCF	<i>Land Use, Land Use Change and Forests</i>
mf	massa dos elétrodo, no fim do ensaio no eletrolisador D
mi	massa dos elétrodo no início do ensaio no eletrolisador D
M <sub>i</sub>	massa inicial da cortiça
M <sub>r</sub>	massa produto da liquefação
MTO	<i>Methanol-to-olefins</i>
Não-OCDE	Países não membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
NaOH	Hidróxido de Sódio
Ni	Níquel
NMI	Navegação Marítima Internacional
O <sub>2</sub>	Oxigénio
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OPEC	<i>Organization of the Petroleum Exporting Countries</i>
$\rho$	massa volúmica do eletrólito
Pabs	Pressão absoluta
PAC	Programa de Atividades Conjuntas
Patm	Pressão atmosférica
PCI	Poder Calorífico Inferior

## SIGLAS/ABREVIATURAS (*Continuação*)

PE	Portal de Energia
PEM	<i>Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell</i>
PERC	<i>Pittsburg Energy Research Center</i>
pH <sub>f</sub>	pH final do eletrólito
pH <sub>i</sub>	pH inicial do eletrólito
PIB	Produto Interno Bruto
PNAC	Programa Nacional para as Alterações Climáticas
Pr	pressão relativa
Q <sub>v</sub>	Caudal volumétrico de gás produzido
R	Resistência elétrica
REN	Rede Elétrica Nacional
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
RWGS	<i>Water-gas shift reaction</i>
SPE	Sociedade Portuguesa de Eletroquímica
SOEC	<i>Solid Oxide Water Electrolysis</i>
T	Temperatura
t	Tempo
UE	União Europeia
V	Tensão aplicada do Reator e/ou eletrolisador
V <sub>c</sub>	Tensão aplicada por célula
Vol.	Volume de gás absorvido, no analisador ORSAT
V <sub>T</sub>	Volume total de amostra introduzido no analisador ORSAT



## UNIDADES DE MEDIDA

A	Ampère
ktep	kilotep ( $10^3$ tep)
M	molar;
min	minutos
Mt CO <sub>2</sub>	mil toneladas de dióxido de carbono
MW	megawatt
%	percentagens (concentrações volumétricas)
rpm	rotações por minuto
s	segundo
Tep	tonelada Equivalente de Petróleo. Corresponde a $10^7$ kcal
Twh/ano	terawatt hora por ano
V	tensão em Volt
W	watt



## 1. ENQUADRAMENTO

A disponibilidade abundante dos combustíveis fósseis concedeu à Humanidade um período de enorme prosperidade que se mantém ainda nos dias de hoje. O petróleo e o gás natural, para além do carvão, são as principais fontes energéticas e matérias-primas para a produção de diversos hidrocarbonetos e derivados. Tal prosperidade é devida maioritariamente a três propriedades importantes associadas aos combustíveis fósseis, sendo essas a sua relativa abundância, a sua densidade energética e o transporte, via oleodutos e gasodutos (*Bertau et al., 2014; Olah et al., 2009*).

Atualmente a dependência energética dos combustíveis fósseis é evidente e a gama de produtos derivados do petróleo são testemunhos suficientes da importância do **“ouro negro”** para o mundo. Contudo, a diminuição das reservas de petróleo, as incertezas associadas ao preço do combustível em causa, a poluição ambiental, o efeito de estufa e as suas consequências (tal como, o aquecimento global) estão entre muitos problemas que surgem com o consumo de combustíveis fósseis. Estes problemas exigem o desenvolvimento de combustíveis alternativos, como por exemplo, a produção de combustíveis sintéticos renováveis que possam ser utilizados em transporte rodoviário, que constituem uma via que tem vindo a captar cada vez mais atenção da comunidade científica e dos *stakeholders* da energia e dos sistemas de transporte.

Neste contexto a fábrica CMP - Cimentos Maceira e Pataias, em conjunto com uma equipa de investigadores do Instituto Superior Técnico, desenvolveram o projeto *Energreen*, com o apoio do COMPETE. O objetivo deste projeto foi validar uma metodologia de liquefação de diferentes tipos de biomassa, para preparar um novo combustível limpo, em estado líquido e de maior poder calorífico, que aumentasse a eficiência de combustão, que minimizasse alterações de qualidade de produto (nomeadamente a cor) e uma redução efetiva das emissões de CO<sub>2</sub> e consequente menor dependência de utilização de combustíveis fósseis (*Compete 2020; Mateus et al., 2015*).

O desenvolvimento de novos combustíveis de baixo custo, particularmente se puderem ser obtidos a partir de fontes renováveis, tais como, energia eólica ou solar para a produção de gás de síntese, como intermediário para a obtenção de combustíveis que possam ser utilizados diretamente nos motores de sistemas de transporte rodoviário. Este racional constitui a base do conceito *Electrofuel* que foi desenvolvido e demonstrado no projeto QREN-COMPETE N° 38940 – SYM – Produção de Metanol da Eletrólise da água, usando Eléttodos de Grafite. Tendo como base a patente 106779PT, neste projeto foi estudada a obtenção de gás de síntese (contendo  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e  $O_2$ ), a partir da eletrólise da água em meio alcalino, utilizando grafite como fonte de carbono e maximizando a produção de CO por oxidação da grafite, sem utilização de membranas de separação entre os gases gerados. Assim, desenvolveu-se um primeiro protótipo laboratorial de 100 W, que veio depois a resultar na construção de uma unidade piloto de 1 kW que permitiu obter quantidades razoáveis de gás de síntese que é posteriormente convertido em compostos que podem ser utilizados tanto como combustíveis ou intermediários para a obtenção de outros combustíveis líquidos (Guerra *et al.*, 2015).

Tomando por base os resultados de ambos os projetos mencionados anteriormente, surgiu a ideia do projeto PAC (Programa de Atividades Conjuntas), que consiste basicamente em desenvolver o conceito *Electrofuel*, explorando e otimizando as diversas vias de obtenção de combustíveis líquidos para uso em transporte rodoviário, tais como metano, metanol e dimetil-éter, tal processo passa por adicionar produtos resultantes da liquefação de biomassa e/ou resíduos lenhocelulósicos, designado de “liquefeito”, ao banho de eletrólise alcalina como fonte de carbono, tornando o processo menos dispendioso e mais eficiente, uma vez que é expectável que os teores de CO gerado sejam maiores, dado que se trata de uma reação em fase líquida, em alternativa do processo que obriga à reação da grafite desde o estado sólido até à obtenção de CO.

Este trabalho de investigação consiste na produção de gás de síntese, recorrendo ao uso de eléctrodos de aço e produtos resultantes da liquefação de biomassa como fonte necessária à obtenção de monóxido de carbono e dióxido de carbono. O *design* do eletrolisador utilizado neste processo é diferente do eletrolisador convencional porque não possui a membrana de separação dos gases resultantes da dissociação da água

(hidrogénio e oxigénio). No cátodo ocorre a reação de redução, ou seja, a decomposição dos compostos orgânicos presentes no liquefeito em hidrocarbonetos mais leves e, também, a formação de hidrogénio. Por outro lado, no ânodo ocorre a formação de oxigénio, que em contato com os compostos de carbono de liquefeito, leva à ocorrência da reação de oxidação parcial e completa do carbono produzindo monóxido e dióxido de carbono, respetivamente. Este gás, misturado com hidrogénio, leva à formação de gás de síntese, tratando-se de um processo “puro” de *Electrocracking*. Ao longo deste trabalho, será dado um enfoque especial, ao processo *Electrocracking*.

## 1.1 MOTIVAÇÃO PESSOAL PARA A ESCOLHA DO TEMA

A escolha deste Trabalho Final de Mestrado teve como principal motivação, a possibilidade de desenvolver um trabalho inovador e não explorado, como a produção de biocombustíveis sintéticos a partir de energia elétrica renovável, água e uma fonte de carbono, usando o conceito *Electrocracking*. Sem hesitação escolhi o presente trabalho e, me senti muito desafiada ao realiza-lo. Como se sabe, o desenvolvimento de qualquer projeto, dos mais simples aos mais ambiciosos, acarreta em si desafios na sua execução. E esta tese não é uma exceção, foram encontrados problemas, que se espera superar, para no que no final deste trabalho todos os objetivos propostos e definidos sejam atingidos.

## 1.2 PRINCIPAL OBJETIVO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é a produção de gás de síntese utilizando elétrodos de aço e, produtos resultantes da liquefação de biomassa adicionados ao eletrólito como fonte de carbono.

### 1.3 ESTRUTURA TRABALHO FINAL DE MESTRADO

Tendo em conta o plano e a metodologia adotada, a presente tese foi organizada em 5 partes:

Parte 1 – INTRODUÇÃO: pretende-se, com este capítulo, definir os objetivos a ser alcançados, fazer a contextualização deste trabalho experimental, bem como o plano, a metodologia do trabalho e a estrutura da tese.

Parte 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: enquadramento energético; revisão do estado da arte, no que se refere à história e às tecnologias clássicas e emergentes da eletrólise da água; revisão bibliográfica relativamente às tecnologias de produção e aplicações de hidrogénio e gás de síntese. Tudo o que diz respeito à biomassa e processos termoquímicos de transformação de biomassa, nomeadamente a liquefação. Descrever o processo *Electrocracking*, assim como as suas aplicações.

Parte 3 – TRABALHO EXPERIMENTAL: medição da condutividade elétrica das diversas soluções eletrolíticas, antes e após a adição de liquefeito. Avaliar a evolução da produção da densidade da corrente de cada uma das soluções de eletrólito para a mesma tensão aplicada, através da reação em “céu aberto” e no protótipo laboratorial de potência igual a 100 W.

Parte 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: apresentação dos resultados relativamente à preparação e análise da solução de eletrólito; apresentação de resultados referentes à produção de gás de síntese, incluindo os testes de otimização e comparação dos resultados.

Parte 5 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS: reunir informações respeitantes às dificuldades e desafios existentes no desenvolvimento das aplicações estudadas e análise de resultados obtidos. São também, neste capítulo, delineadas recomendações para trabalhos futuros de pesquisa no campo tecnológico em questão.

## 1.4 PLANO DE TRABALHO

Os principais pontos de trabalho experimental, definidos no plano de trabalho se encontram descritas abaixo:

### I. PREPARAÇÃO DE DIVERSAS SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS:

Numa primeira fase preparar diferentes soluções eletrolíticas, tomando como referência a solução de hidróxido de sódio 0,4 M, considerada ótima para o processo da eletrólise alcalina da água (*Guerra, 2015*). E ainda, explorar novos eletrólitos, tais como, os líquidos iónicos.

### II. REALIZAÇÃO DE TESTES DE CONDUTIVIDADES DE DIFERENTES SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS:

Após preparadas as referidas soluções, proceder à medição do pH e da condutividade de cada uma delas. A realização destes testes tem o intuito de escolher a melhor solução de eletrólito para o processo em questão. Uma vez que, o liquefeito possui uma condutividade muito baixa, pretende-se aumentar a sua condutividade, misturando-o com outras soluções de eletrólitos que teoricamente conduzam a corrente elétrica.

### III. REALIZAÇÃO DE ENSAIOS DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE:

Após a identificação das soluções de eletrólito que melhor se adequam ao processo, proceder à realização de ensaios da produção de gás de síntese no protótipo laboratorial de potência igual a 100 W. O trabalho experimental será dividido em duas fases: Realização de ensaios a “céu aberto” e no protótipo laboratorial, usando diferentes eletrolisadores diferentes, sendo que a principal diferença entre eles reside no material do que é constituído o eletrolisador, no tipo e, quantidade dos eléctrodos utilizados.

### IV. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE:

Proceder à otimização do processo, ou seja, empregar técnicas para seleccionar as melhores alternativas de modo a se atingirem os objetivos determinados. Nos ensaios a

“céu aberto”, serão otimizados o tipo e a natureza do eletrólito, concentração de hidróxido de sódio e, nos eletrolisadores, foram realizadas a otimização da concentração de liquefeito a adicionar ao eletrólito, temperatura e pressão.

#### V. TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO E ANÁLISE:

Recorreu-se à técnica analítica, tal como, a espectroscopia de infravermelho, para caraterizar as soluções eletrolíticas (antes e após a realização do ensaio no protótipo) e o carbono depositado nos elétrodo; a calibração da composição dos gases produzidos no processo (oxigénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrogénio) foi feita, tendo em conta os resultados obtidos da análise dos gases no GC (cromatografia gasosa).

## 1.5 METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

Numa primeira fase, pretendeu-se realizar vários testes para avaliar o pH e a condutividade de diferentes soluções de eletrólito, antes e após a adição de liquefeito, com o intuito de aumentar a condutividade do meio. De seguida, efetuaram-se testes da tensão aplicada *versus* intensidade de corrente produzida, em circuito aberto. Posteriormente, pretendeu-se realizar ensaios de produção de gás de síntese no protótipo laboratorial de 100 W, utilizando vários eletrolisadores diferentes. Por fim, a realização de ensaios na unidade piloto de 1 kW que permite a produção de gás de síntese. À jusante, encontra-se um reator destinado para a conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ENQUADRAMENTO ENERGÉTICO

Como se sabe, os sistemas que contém energia armazenada e permitem transferi-la para outros sistemas designam-se por fontes de energia, que se encontram divididas em dois tipos: Energia Renováveis e Energias não Renováveis. As fontes de Energias não Renováveis são formas de energia que não são recuperadas rapidamente, numa escala de tempo de vida humana, tornando-se cada vez mais escassas no decorrer dos anos (PE, 2016). Por outro lado, as energias renováveis são aquelas em que a sua utilização e uso é renovável, ou seja, podem se manter e serem aproveitados ao longo do tempo sem possibilidade de esgotamento dessa mesma fonte. São exemplos, a energia eólica e solar (PE, 2016). Na *Figura 2.1*, encontram-se apresentados exemplos das fontes de energia existentes:

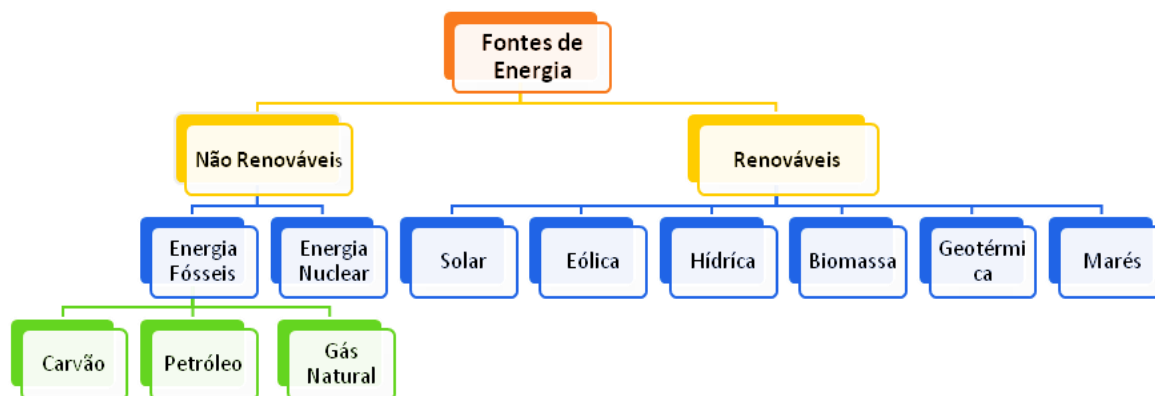


Figura 2.1 – Resumo das fontes de energia primária.

A energia ainda pode ser caracterizada da seguinte forma:

- Energia Primária – representa a energia total disponível, antes de sofrer qualquer processo de transformação, como: carvão, gás natural, petróleo, biomassa, etc.

- Energia Secundária – é a energia disponível após a transformação do recurso primário, como os produtos petrolíferos intermédios, eletricidade de processo.
- Energia final – representa a energia tal como é recebida pelo consumidor, quer na forma primária ou secundária. Por exemplo: calor distribuído, eletricidade distribuída, combustíveis líquidos e gasosos.
- Energia Útil – Está diretamente relacionada com a eficiência dos equipamentos que consomem energia final, como o calor, a luz, o movimento.

### 2.1.1 ENQUADRAMENTO ENERGÉTICO MUNDIAL

As sociedades modernas necessitam cada vez de mais energia para o seu conforto e bem-estar, sendo o sector energético a base do desenvolvimento social e económico. O termo **energia** ocupa um lugar vital na agenda político-económica de qualquer país.

No entanto, a sociedade está a evoluir cada vez mais do ponto de vista da utilização de energia e as suas preocupações centram-se principalmente em encontrar e explorar fontes de energia alternativas que permitam uma menor utilização e, dependência de combustíveis fósseis. Contudo, o consumo global de energia, da eletricidade em particular, tende a crescer mais do que o PIB, embora se verifique ganhos de eficiência energética notáveis (*Figueiredo et al., 2009*).

Segundo *BP Energy Outlook 2035*, é expectável que para 2035 o crescimento da oferta do petróleo e, outros combustíveis líquidos (incluindo biocombustíveis) venha da América e Médio Oriente. A maior parte do crescimento virá de fontes não-OPEC, devido ao aumento da produção do petróleo leve dos EUA, das areias betuminosas canadianas, das águas profundas do Brasil e os biocombustíveis. O aumento da produção nas novas reservas de petróleo leve deverá levar os EUA a ultrapassar a Arábia Saudita e a tornarem-se o maior produtor mundial (*Figura 2.2*).

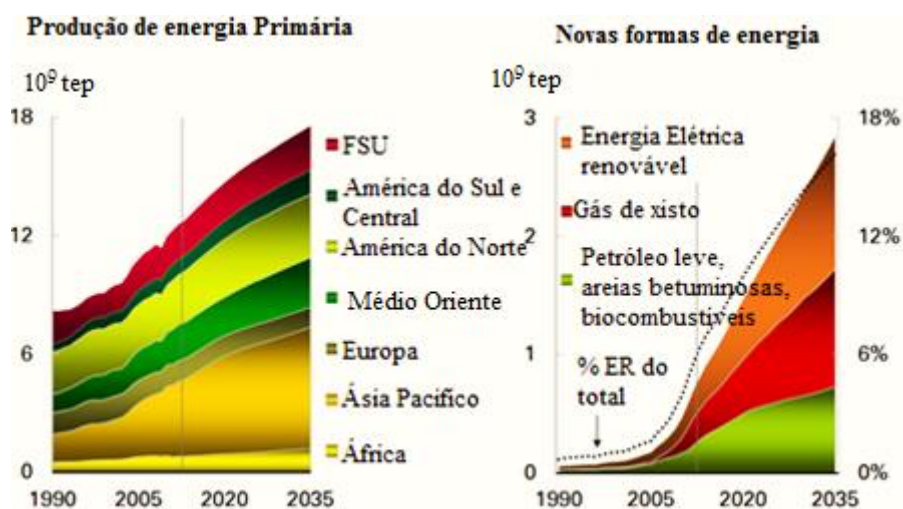


Figura 2.2 – Produção da energia primária (BP Outlook, 2016).

A importação de petróleo dos EUA deverá cair 75 % entre o período de 2012 a 2035. A participação dos países da OPEC no mercado do petróleo deve cair no início do período, refletindo o crescimento da produção dos países não-OPEC. A participação dos países da OPEC deverá recuperar-se em 2020.

A Figura 2.3, mostra que o gás natural é o combustível fóssil cujo consumo cresce mais rapidamente, tem uma procura média crescente de 1,9 % ao ano. O consumo de petróleo cresce de forma constante cerca de 0,9 % ao ano, embora a tendência é a redução contínua. Em contraste, o carvão sofre uma reversão acentuada no seu consumo. O crescimento do carvão está projetado para diminuir de forma abrupta, de tal modo que até 2035 o consumo do carvão na energia primária seja o mais baixo possível, com o gás natural substituindo-a como a segunda maior fonte de combustível. O consumo mundial das energias renováveis tem vindo a aumentar continuamente nas últimas décadas, mas os combustíveis fósseis continuam a ser a principal fonte de energia que impulsiona a economia mundial, constitui cerca de 60 % do crescimento da energia e quase 80 % da oferta total de energia em 2035 (BP Energy Outlook 2035, 2016).

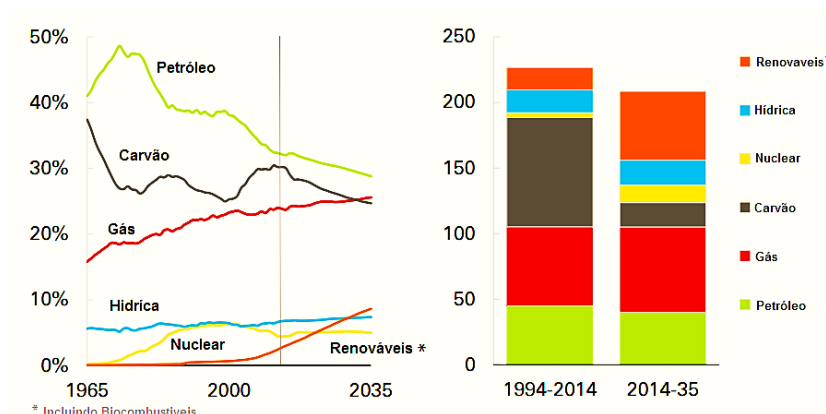


Figura 2.3 – Consumo da energia primária no mundo, em milhões de toneladas de equivalente de petróleo (BP Energy Outlook 2035, 2016).

No entanto, a procura de petróleo e outros combustíveis líquidos em 2035, será cerca de 19 milhões de barris por dia, um valor superior ao de 2012. A *Figura 2.4*, mostra que os países fora da OCDE, sendo a China, a Índia e o Médio Oriente responsáveis por quase todo o crescimento, uma vez que o aumento da população mundial e do consumo *per capita*, principalmente nestes países são fatores influenciam de forma inquietante a disponibilidade das reservas de combustíveis fósseis. Para além disso, a formação de dióxido de carbono, resultante da queima de combustíveis fósseis contribui significativamente para as alterações climáticas, causando problemas ambientais a nível global (BP, 2015; IEA, 2015).

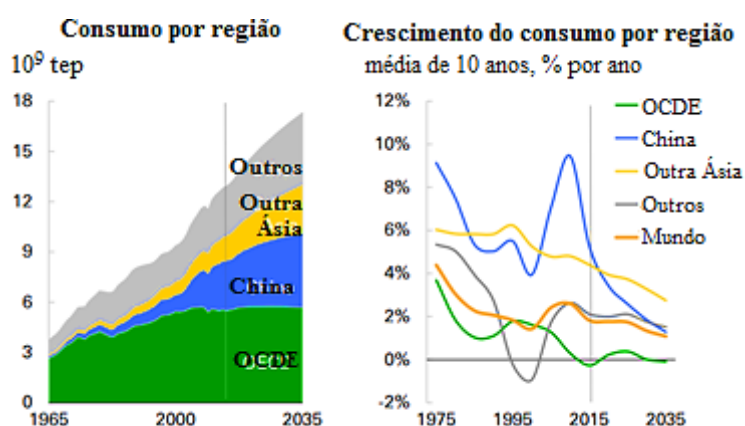


Figura 2.4 – Consumo Regional de energia primária, em bilhões de toneladas equivalentes de petróleo, e a média de 10 anos, % por ano (BP Energy Outlook 2035, 2016).

Como foi dito anteriormente, as energias renováveis continuam a ser a forma de energia que apresenta maior crescimento, com uma quota de mercado crescente de 6,4 % até 2035 (devem crescer entre 5 % e os 14 %). A *Figura 2.5*, mostra que as energias renováveis na OCDE devem continuar a crescer até 2035, enquanto que as não-OCDE recuperam-se e deverão ser responsáveis por 45 % do total em 2035 (*BP Energy Outlook 2035, 2016*).

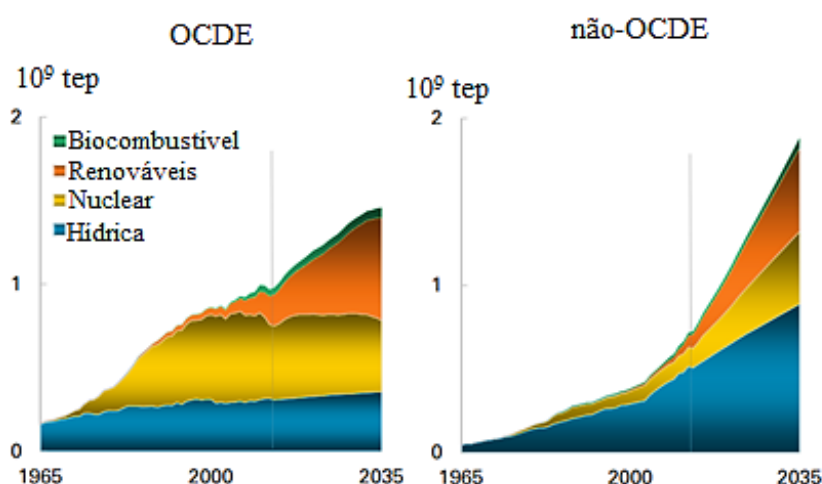


Figura 2.5 – Consumo de energia renováveis por região (*BP Energy Outlook 2035, 2016*).

Um dos maiores obstáculos ao desenvolvimento sustentável global é o crescimento do consumo mundial de energia e os impactos da sua utilização no meio ambiente. A emissão de gases com efeito de estufa (GEEs), como dióxido de carbono, metano e óxido nitroso é um fenómeno comum a vários setores de atividade. Estas são responsáveis pelas alterações climáticas. No entanto, face a estes problemas existem essencialmente, duas linhas de atuação – mitigação e adaptação. A mitigação é o processo que visa reduzir a emissão de GEEs para a atmosfera e a adaptação é o processo que procura minimizar os efeitos negativos dos impactos das alterações climáticas nos sistemas biofísicos e socioeconómicos (*APA, 2015*).

Segundo o protocolo de Quioto, os gases responsáveis pelo efeito de estufa são na sua maioria provenientes de processos de combustão. O Protocolo de Quioto é um tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos GEEs, considerados como a principal causa do aquecimento global. Este tratado estabelece um calendário pelo qual, os países desenvolvidos têm a obrigação de reduzir a quantidade de

gases poluentes em, pelo menos, 5,2 % até 2012, em relação aos níveis de 1990, sendo esta percentagem variável entre os países signatários, de acordo com o princípio da responsabilidade comum, porém diferenciada (PE, 2016).

A União Europeia acordou numa redução global de 8 % (definindo, ao abrigo do compromisso comunitário de partilha de responsabilidades, metas distintas para cada um dos seus Estados-Membros), ambicionando abater as emissões de GEEs, em mais de 1 % ao ano, desde 2012 a 2020. Portugal comprometeu-se em limitar o aumento das suas emissões de GEE em 27 %, no período entre 2008-2012, em relação às emissões de 1990.

O Protocolo estimula os países signatários a cooperarem entre si, de modo a cumprir estas metas, através de algumas ações:

- Reformar os sectores de energia e transportes;
- Promover o uso de fontes energéticas renováveis;
- Eliminar mecanismos financeiros e de mercado que coloquem entraves aos objetivos do Protocolo;
- Limitar as emissões de metano no tratamento de resíduos e dos sistemas energéticos;
- Proteger as florestas.

Se o Protocolo de Quioto for cumprido, estima-se uma redução da temperatura global entre 1,4 °C e 5,8 °C até 2100. Contudo, a 21ª Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas – COP21, em Paris (2015), teve como objetivo principal alcançar um novo acordo climático global que permita limitar o aumento da temperatura média global até um máximo de 2 °C, comparado com o período pré-industrial, até ao final do século (APA, 2015b; IEA, 2015).

## 2.1.2 PANORAMA NACIONAL

Um dos principais desafios e objetivos da política energética nacional é a redução da dependência energética do exterior. Historicamente, Portugal apresenta uma dependência energética elevada (80 a 90 %), resultado da inexistência de produção nacional de fontes de energia fósseis, como o petróleo ou gás natural, o que tem implicações no consumo (DGEG, 2013).

A dependência energética é calculada a partir da expressão:

$$\text{Dependência Energética [\%]} = \frac{\text{Imp} - \text{Exp}}{\text{CEP} + \text{NMI} + \text{AI}} \quad 2.1$$

Sendo: Imp – Importações; Exp – Exportações; CEP – Consumo de Energia Primária; NMI – Navegação Marítima Internacional e AI – Aviação Internacional;

Nos últimos anos, Portugal tem investido intensamente nas energias renováveis e na eficiência energética, o que lhe tem permitido diminuir a sua dependência energética para níveis inferiores a 80 %, como se pode verificar na *Figura 2.6*.

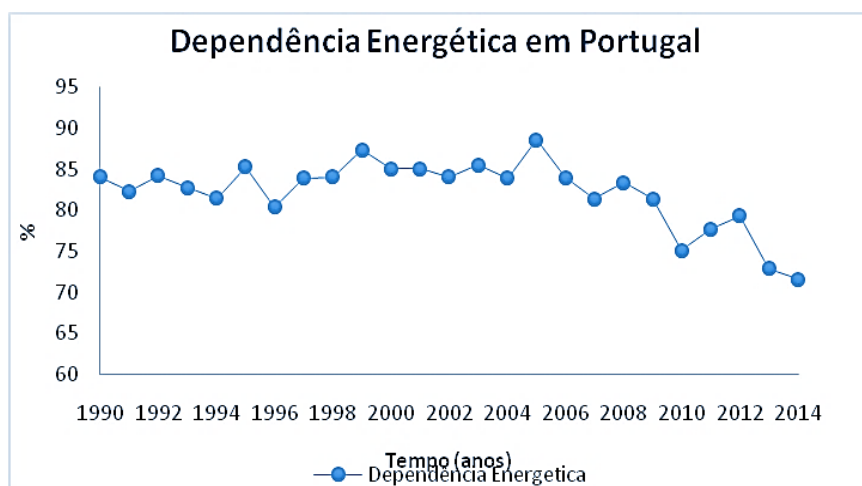


Figura 2.6 – Evolução da Dependência Energética de Portugal, em percentagem (Eurostat, 2016).

Em 2014, a dependência energética foi de 71,6 % representando uma redução de 7,7 % face ao ano 2012 e uma redução de 17 % face ao ano 2005, em que se verificou a dependência energética mais elevada dos últimos anos. Como foi dito anteriormente, esta redução deve-se principalmente ao aumento da produção hídrica, eólica e também ao aumento das exportações de produtos petrolíferos. Na *Figura 2.7*, está representado a comparação do consumo total da energia primária na União Europeia e Portugal, em particular.

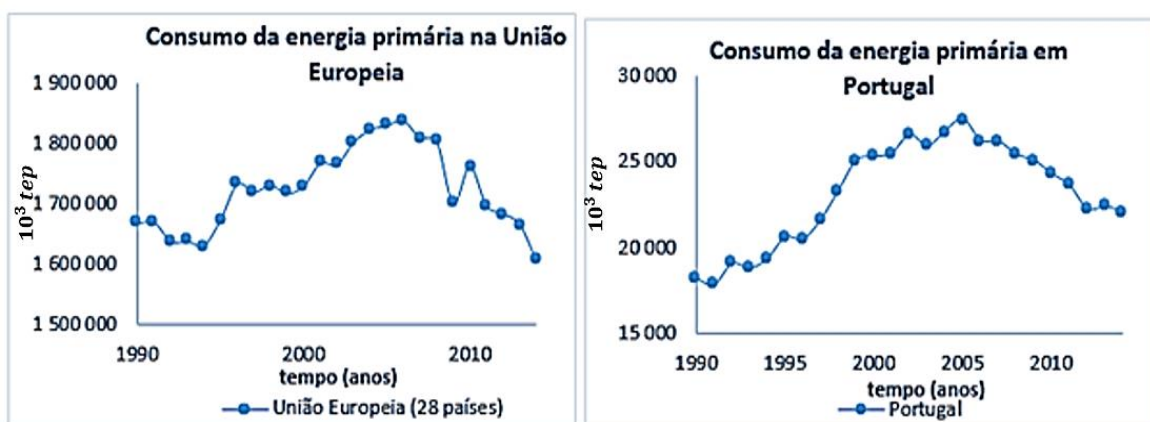


Figura 2.7 – Consumo da energia primária na união Europeia e em Portugal, em 10<sup>3</sup> tep (*Eurostat, 2016*).

Comparando a dependência energética no conjunto dos países da UE-28, verificou-se que em 2014 Portugal foi o 9º país com a maior dependência energética, cerca de 20 % acima da média da UE-28 (*Eurostat, 2016*).

Tendo concluído com sucesso o primeiro período de cumprimento do Protocolo de Quioto ao limitar o aumento de emissões no período 2008-2012 a 20 % face a 1990, uma vez que o Protocolo de Quioto permitia o aumento das emissões até um máximo de 27 %, Portugal tem vindo a trabalhar em várias frentes no que diz respeito a desafios futuros:

- Ratificou a emenda do Protocolo de Quioto para o período 2013-2020 e está em linha para o cumprimento das metas estabelecidas para 2020 no âmbito da EU;



- Estabeleceu metas de redução de emissões nacionais para 2030 (reduções totais de 30-40 % face a 2005) e um Quadro Estratégico de Política Climática no horizonte 2020-2030, integrando o Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC) para 2020-2030 e a Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas (ENAAAC) de 2020;
- Desenvolveu programas de cooperação com países centrados nos Países Africanos de Língua Portuguesa e Timor-Leste, desde 2010, sobretudo para projetos de capacitação com incidência quer para mitigação ou adaptação às alterações climáticas;
- Está a promover a dinamização do papel da Comunidade de Países de Língua Portuguesa na temática alterações climáticas;
- Efetuou uma contribuição de 2 milhões de euros para o Fundo Verde do Clima.

De acordo com a mais recente atualização do Inventário Nacional de Emissões de 2015, referente ao ano 2013, que incorpora as novas diretrizes metodológicas do Painel Intergovernamental para Alterações Climáticas (IPCC), as emissões de GEEs sem contabilização das emissões de alteração do uso do solo e florestas (LULUCF)<sup>1</sup> foram cerca de 65,3 mil toneladas de CO<sub>2</sub> (Mt CO<sub>2</sub>), representando um aumento de 7,6 % face ao ano 1990 e, um decréscimo de cerca de 3 % face a 2012 (APA, 2015). Em Portugal tem-se registado um decréscimo significativo nos últimos anos, devido a forte investimento em energias renováveis, de acordo com a *Figura 2.8*.

---

<sup>1</sup> LULUCF - *Land Use, Land Use Change and Forests*.

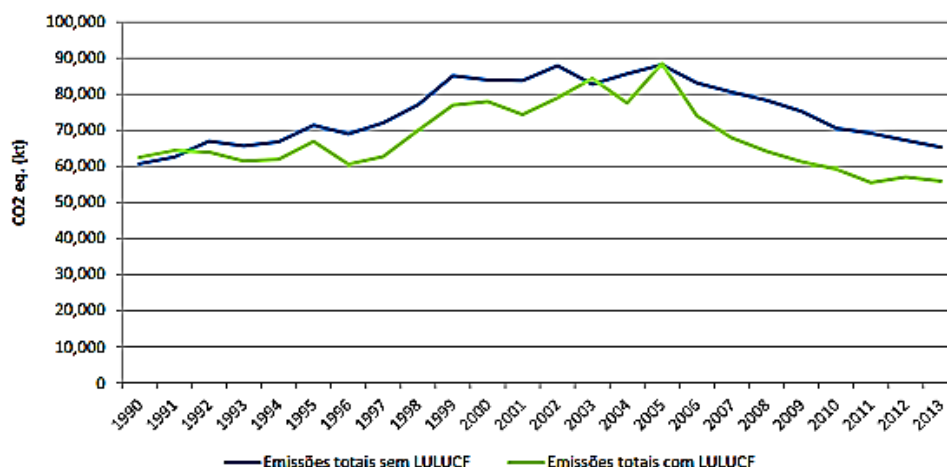


Figura 2.8 – Evolução das emissões nacionais de Gases com Efeito de Estufa (APA, 2015).

A Figura 2.9, representa o contributo das fontes de energias renováveis (FER) no consumo da Energia primária no ano 2013, em Portugal. A contribuição desta foi de 24 %. Sendo, a biomassa com 47 %, a hidroeletricidade com 24 % e eólica 20 %. Os biocombustíveis contribuíram com, apenas, 5 %.

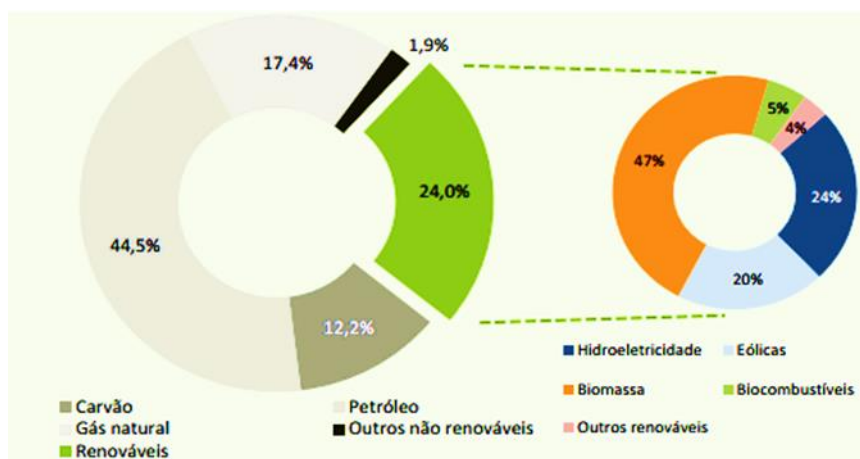


Figura 2.9 – Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2013, em Portugal (DGEG, 2015).<sup>2</sup>

A legislação portuguesa (Decreto lei 141-2010) define-se **biomassa** como a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura, incluindo substâncias de origem vegetal e animal, da exploração florestal e

<sup>2</sup> A biomassa inclui lenhas, licores sulfíticos, biogás e 50 % de RSU; outros renováveis inclui solar (térmica e fotovoltaica), geotermia e outros resíduos renováveis.

de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos; o presente Decreto-lei chama biocombustíveis aos combustíveis líquidos ou gasosos para os transportes, produzidos a partir de biomassa; e ainda, denomina biolíquidos aos combustíveis líquidos para fins energéticos, com exceção dos destinados aos transportes, incluindo eletricidade, aquecimento e arrefecimento, ambos produzidos a partir de biomassa (*Ministério da Economia, 2010*).

Os biocombustíveis são fontes de energia renováveis, derivados de matérias agrícolas como plantas oleaginosas, biomassa florestal, cana-de-açúcar e outras matérias orgânicas. Existem vários tipos de biocombustíveis: bioetanol, biodiesel, biogás, biomassa sólida, bio metanol, bio dimetil-éter (bio-DME), bio-ETBE (bio éter etil-tert-butílico), bio-MTBE (bio éter metil-tert-butílico), bio-Hidrogénio, biocombustíveis sintéticos.

O mercado português, à semelhança do Europeu, é caracterizado por um elevado número de veículos a gasóleo (cerca de 62 %), ficando assim limitado o uso de bioetanol e havendo uma procura muito maior de biodiesel. Para a produção de biodiesel utilizam-se essencialmente culturas oleaginosas e a posterior esterificação (*PE, 2016*).

Por outro lado, destaca-se o excelente início do ano 2016 com a produção de eletricidade renovável de 70,3 % que entra em contraste com o ano 2015 que rondou à volta de 53 %. Mas, a capacidade renovável atual não é suficiente para cumprir os objetivos assumidos a nível europeu, precisando urgentemente de um plano pós-2020 que defina a trajetória de incorporação de renovável para atingir o objetivo assumido para 2030 de 40 % de energia renovável no consumo final de energia, o que exige uma contribuição de cerca de 80 % de eletricidade renovável (*APREN, 2016*).

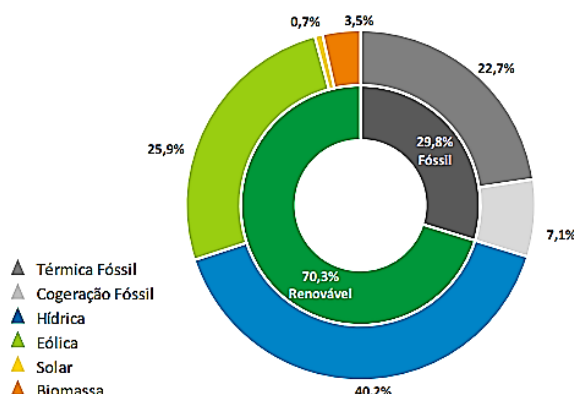


Figura 2.10 – Repartição das fontes na produção de eletricidade em Portugal continental em 2016 (APREN, 2016).

A *Figura 2.10*, mostra que a produção da energia hídrica tem a maior contribuição, cerca de 40,2 %, seguida de a produção de origem eólica com 25,9 %. As restantes tecnologias como biomassa e solar fotovoltaico, contribuíram com 3,5 % e 0,7 % respetivamente, o que representa 70,3 % de geração renovável de eletricidade no *mix* de produção. Por sua vez, a produção térmica fóssil representou 29,8 %, que se reparte em 22,7 % de térmica convencional e 7,1 % de cogeração fóssil.

### 2.1.3 ENERGIA SOLAR

A energia solar fotovoltaica, conversão de energia solar em eletricidade, é uma fonte de energia limpa pois o seu funcionamento não tem emissões indesejáveis, e renovável, devido à natureza inesgotável do sol. O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmund Becquerel, que produziu uma corrente elétrica ao expor à luz dois elétrodos de prata num eletrólito. Em 1877, *W.G. Adams e R.E. Day* construíram a primeira célula solar baseada em dois elétrodos de selénio que produziam uma corrente elétrica quando expostos à radiação, mas a eficiência destes sistemas era muito reduzida. Apenas, 50 anos mais tarde, após a descoberta da primeira célula fotovoltaica, a produção de energia elétrica por conversão da radiação solar é atualmente uma promissora tecnologia, limpa e renovável, para a produção de eletricidade (*Brito et al., 2006*).

Portugal, em particular, oferece ótimas condições para a utilização da tecnologia fotovoltaica para reduzir a sua fatura energética e as suas emissões de gases de efeito de estufa associadas à produção de eletricidade a partir dos combustíveis fósseis (APREN, 2015; Brito *et al.*, 2006; PE, 2016).

A Figura 2.11, representa a produção de energia solar fotovoltaica, em diversas regiões do país desde 2006 até 2015.

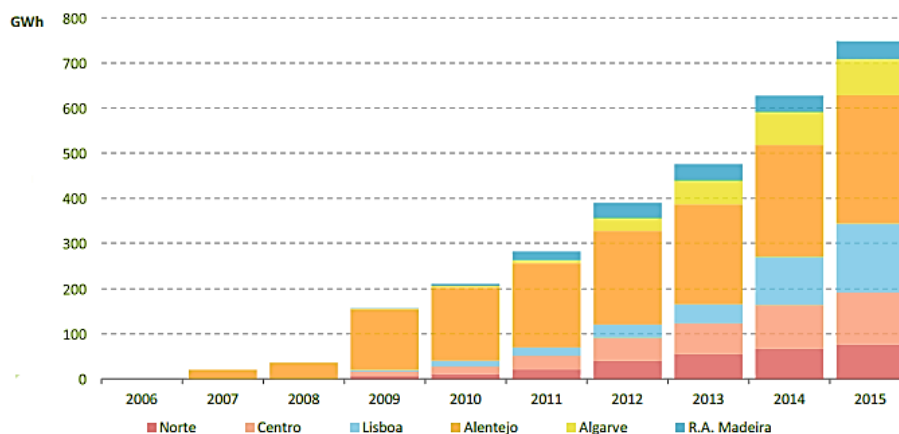


Figura 2.11 – Produção de energia fotovoltaica, por região (DGEG, 2015).

Em 2015, a região do Alentejo é responsável por 38 % da produção fotovoltaica nacional. Salienta-se o funcionamento, em 2015, das nove centrais fotovoltaicas com uma potência total de 13 MW.

## 2.1.4 ENERGIA EÓLICA

Vento é o movimento de massas de ar, provocado por um aquecimento diferenciado das zonas da atmosfera ou pela orografia do terreno. Ao longo dos anos, o vento tem sido usado para deslocar barcos à vela, moer cereais ou elevar água dos poços. Atualmente é também usado para produzir eletricidade. As centrais eólicas, normalmente encontram-se instaladas em locais onde a velocidade média anual do vento excede 6 m/s, o que em Portugal se verifica em zonas montanhosas e, junto à costa.

Estas centrais têm aerogeradores cujas pás rodam com a força do vento, fazendo rodar o eixo do gerador, produzindo a eletricidade. Todos os aerogeradores, independentemente da sua dimensão, são constituídos pelos menos, por: um rotor (a parte que roda por ação do vento e onde se fixam as pás), um gerador elétrico, um sistema de controlo da velocidade e uma torre. Os aerogeradores possuem também um sistema de segurança que em caso de avaria de algum componente impede o movimento das pás (DGEG, 2015). Além das instalações em terra (*onshore*), as centrais eólicas também podem ser instaladas no mar (*offshore*), aproveitando o recurso presente em zonas marítimas e a grande área disponível. Atualmente, cerca de 25,9 % da eletricidade consumida em Portugal tem origem eólica. Na Figura 2.12, apresenta a evolução da produção eólica e equipamentos instalados.

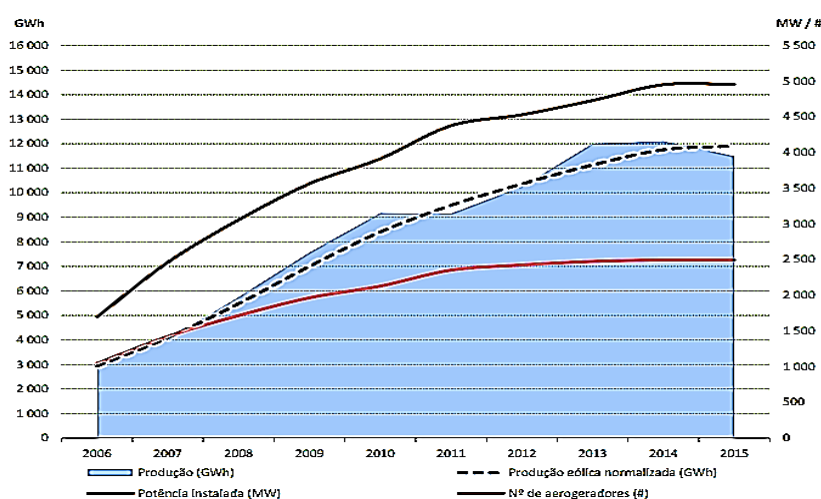
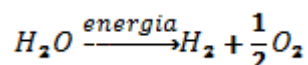


Figura 2.12 – Evolução da produção da energia eólica e equipamentos instalados (DGEG, 2015).

Grande parte dos aerogeradores atualmente instalados, cerca de 4000 MW, decorreu entre 2005 e 2012. Esta tecnologia, desde 2013, é responsável pela produção de cerca de 12 TWh/ano.

## 2.2 ELETRÓLISE DA ÁGUA

Eletrólise da água ocorre quando se faz passar uma corrente elétrica contínua que travessa dois eletrodos, permitindo a dissociação da água em oxigénio e hidrogénio e, utilizando um eletrólito que assegure a condutividade (por exemplo, um sal), possibilitando a realização do processo (Zeng *et al.*, 2010). Contudo, a reação de dissociação da água (Reação 2.1) é endotérmica, portanto, requer o uso de uma fonte de energia, que pode ser fornecida pelo fluxo da corrente elétrica através de uma célula eletroquímica adequada (Mazloomi *et al.*, 2012; Marini *et al.*, 2012).



Reação 2.1

É uma tecnologia simples, limpa e gera gases com elevada pureza e, é usado principalmente para produzir hidrogénio (Dubey, 2010). O hidrogénio é um elemento químico gasoso, incolor, inodoro e não tóxico. Foi descoberto por Cavendish e é o primeiro elemento da tabela periódica. O seu átomo tem uma forma mais simples, sendo formado por um eletrão que gira à volta de um protão. É o gás gerador da água, praticamente não existe em estado livre na natureza. Porém, está presente em quase tudo que nos rodeia: água, combustíveis, plantas, animais, entre outros (AP<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 2016).

O hidrogénio é um **elemento Chave do novo paradigma energético**. É a matéria-prima mais importantes para a produção de combustíveis e produtos químicos, mas também considerado como um portador de energia, ideal para o armazenamento de energia renovável, devido à sua elevada densidade de energia e compatibilidade ambiental (AP<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 2016; Stojic *et al.*, 2003). Também é largamente utilizado nas chamadas pilhas de combustível. Essas pilhas de combustível funcionam de forma inversa à eletrólise da água (utilizam essencialmente hidrogénio e oxigénio para produzir água altamente pura e eletricidade) (Holliday *et al.*, 2009).

Como o hidrogénio não existe no seu estado puro na natureza, pode ser obtido a partir de *steam reforming* de gás natural, gaseificação de carvão ou biomassa, eletrólise da água

ou decomposição térmica. Atualmente, cerca de 96 % de hidrogénio é produzido a partir de combustíveis fósseis. Os processos industriais produzem quantidades significativas de CO<sub>2</sub>, que é um dos principais gases de efeito estufa responsáveis pelo aquecimento global. A produção de hidrogénio através de eletrólise da água, usando energia elétrica renovável, tais como: a energia solar fotovoltaica ou eólica, é sustentável e constitui uma via ambientalmente benigna.

### 2.2.1 EVOLUÇÃO HISTÓRICA

Neste trabalho será feita a abordagem do desenvolvimento do processo de eletrólise da água ao longo do tempo. Em geral, podemos classificar a evolução do processo de eletrólise da água em cinco etapas:

1. Entre 1800 a 1920, foi descoberto e reconhecido o fenómeno de eletrólise de água;
2. Apenas no período de 1920-1970 esta tecnologia se tornou industrial, destinado à produção de hidrogénio utilizado na produção de amoníaco e na refinação de petróleo;

Tabela 2.1 – Marco histórico do processo eletrólise (Zeng *et al.*, 2010).

Ano	Evento
1800	Nicholson e Carlisle descobriram o processo da eletrólise da água
1920	Várias instalações de 100 MW foram construídas em todo o mundo
1948	Zdansky/Lonza construíram o primeiro eletrolisador pressurizável
1966	Primeiro eletrolisador PEM foi construído pela <i>General Electric Company</i>
1970	Desenvolvimento do primeiro eletrolisador <i>SOEC</i>

3. Inovações sistemáticas foram iniciadas para melhorar a eficiência líquida, devido à escassez de energia e a consideração ambiental, como o desenvolvimento da eletrólise da água com membrana de permuta de protões (PEM);

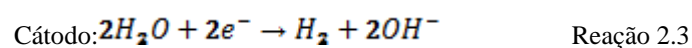
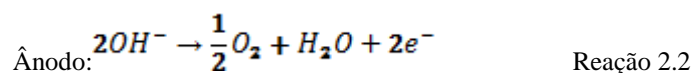


4. Atualmente, com o desenvolvimento conceptual para integrar a eletrólise da água com as tecnologias de energia renovável como um meio para a produção de energia, armazenamento e utilização;
5. **Desenvolvimentos recentes** – Surgimento de novos conceitos de eletrólise da água, tais como a eletrólise fotovoltaica que integra o efeito fotoelétrico e a eletrólise da água em uma exploração coerente e, eletrólise a vapor que emprega um eletrólito no estado sólido para efetuar a separação de moléculas de água em vapor (Zeng *et al.*, 2010).

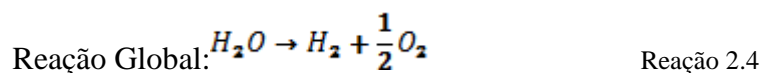
## 2.2.2 TECNOLOGIAS ATUAIS

### 2.2.2.1 Eletrólise Alcalina

É caracterizada por ter dois elétrodos imersos numa solução de eletrólito alcalino, normalmente, solução de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. Os elétrodos encontram-se separados por um diafragma que tem a função de manter os gases separados, por uma questão de eficiência e de segurança, e também o diafragma deve ser permeável aos iões hidróxido, de acordo com a *Figura 2.13* (Carmo *et. al.*, 2013; Barbir, 2005). As reações para a produção de oxigénio e hidrogénio ocorrem no cátodo e ânodo, respetivamente:

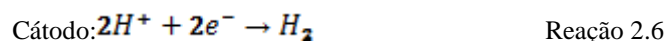
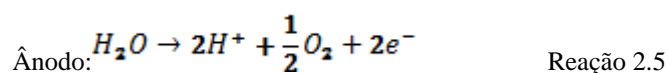


A reação global de dissociação da água, nos eletrolisadores alcalinos, pode ser escrita da seguinte maneira:



### 2.2.2.2 Eletrólise PEM

Consiste em dois elétrodos separados por uma membrana permutadora de protões ou membrana de polímero (PEM - *Proton Exchange Membrane*). A membrana de polímero (Nafion®, fumapem®) é responsável pela elevada condutividade dos protões, baixo cruzamento de gases e ainda a sua baixa espessura (~20 e 300 µm) é, em parte, a razão para muitas das vantagens deste processo (Zeng *et al.*, 2010; Carmo *et al.*, 2013). Geralmente, a água é introduzida no ânodo, onde ocorre a sua dissociação em protões e oxigénio. De seguida, os protões atravessam a membrana até ao cátodo, onde são combinados, formando o hidrogénio. O oxigénio não atravessa a membrana, permitindo assim uma separação eficaz dos gases (Holliday *et al.*, 2009).



A reação global de dissociação da água é dada pela *Reação 2.4*.

Na figura seguinte, encontra-se a representação esquemática de eletrólise alcalina e PEM.

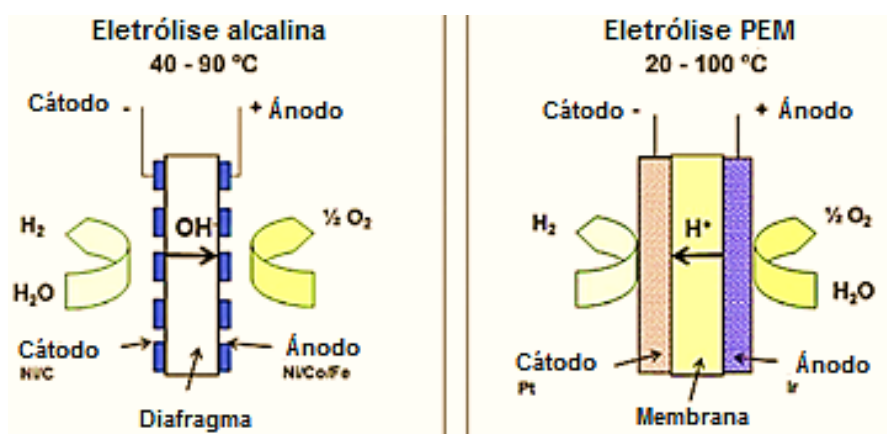
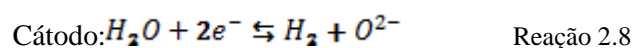
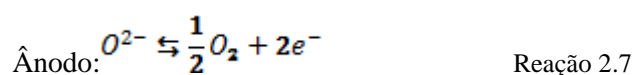


Figura 2.13 – Representação Esquemática da principal operação da eletrólise alcalina e PEM (Carmo *et al.*, 2013).

### 2.2.2.3 Eletrólise SOEC

O eletrolisador SOEC é constituído por um eletrólito poroso, normalmente de material cerâmico, evitando assim os problemas na distribuição do eletrólito (*Holladay et. al., 2009; Ni et al., 2008*). O vapor de água é alimentado no cátodo poroso, onde ocorre a dissociação da molécula da água, o hidrogénio produzido difunde para a superfície do cátodo onde fica retida. Por outro lado, os iões de oxigénio migram para o ânodo através do eletrólito denso (*Ni et al., 2008*).



Em termos termodinâmicos estas reações são favoráveis, e levam à reação global de dissociação da água (*reação 2.4*). Esta reação é a mesma para todos os tipos de eletrólise da água. Na *Figura 2.14*, representa o funcionamento de um eletrolisador SOEC.

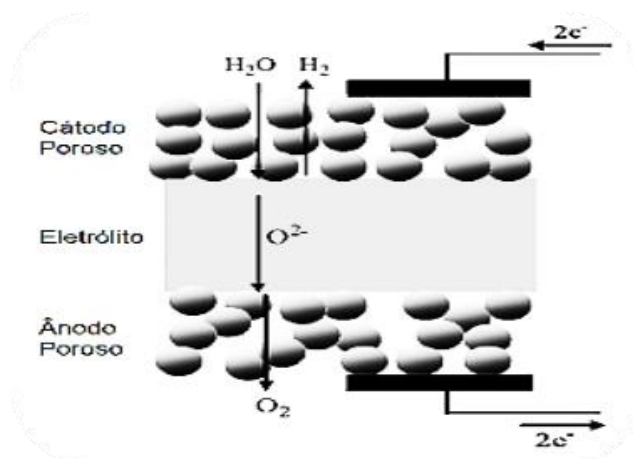


Figura 2.14 – Representação esquemática de eletrolisadores SOEC (*Ni, 2008*).

Esta tecnologia tem um enorme potencial para o futuro da produção de hidrogénio em grandes quantidades, desde que sejam resolvidos os problemas relacionados com a durabilidade dos materiais cerâmicos a alta temperatura e operação de longo prazo. Para futuros desenvolvimentos, a compreensão da estrutura dos materiais e eletroquímica é

essencial para resolver estes inconvenientes (Meng, 2012; O'Brien et al., 2010; O'Brien et al., 2009).

A Tabela 2.2, apresenta as vantagens e desvantagens de cada uma das tecnologias atuais de eletrólise da água.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de eletrólise alcalina, PEM e SOEC (Zeng et al., 2010).

	<b>Eletrólise Alcalina</b>	<b>Eletrólise PEM</b>	<b>Eletrólise SOEC</b>
<b>Vantagens</b>	Tecnologia bem estabelecida	Densidades de corrente elevada	Eficiência de até 100%;
	Não utiliza metais nobres como elétrodos	Eficiência a alta tensão	Eficiência > 100%
	Estabilidade a longo prazo	Boa variedade de carga parcial	Não utiliza metais nobres como elétrodos
	Custo relativamente baixo	Resposta do sistema rápida	Operação de alta pressão
	Pilhas na faixa MW	Design do sistema compacto	-
	Custo efetivo	Hidrogénio com pureza elevada	-
<b>Desvantagens</b>	-	Operação dinâmica	-
	Baixa densidade de corrente	Custo de investimento elevado	Fase laboratorial
	Cruzamento de gases (grau de pureza)	Ácido corrosivo ao meio ambiente	Design de sistema volumoso
	Baixa de carga parcial	Possibilidade de baixa durabilidade	Durabilidade (cerâmica quebradiços)
	Baixa dinâmica	Comercialização	Informações sobre custos não confiável
	Baixa pressão de operação	Pilhas abaixo faixa MW	-
	Eletrólito corrosivo	-	-

### 2.2.3 ANALOGIA DO CIRCUITO ELÉTRICO DE UMA CÉLULA ELETROLÍTICA

Zeng *et al.* (2010), apresentaram uma analogia entre circuito elétrico e as células eletrolíticas. Esta analogia permite a compreensão do comportamento de um circuito elétrico, durante o processo de eletrólise. Para que a reação ocorra, algumas barreiras devem ser superadas pela fonte de energia.

De acordo com a *Figura 2.15*, a resistência  $R_1$  é a resistência do circuito elétrico externo, que inclui a fiação e as ligações no ânodo;  $R_{\text{ânodo}}$  é obtida a partir do sobre potencial da evolução da reação de oxigénio na superfície do ânodo;  $R_{\text{bolhas } O_2}$  é a resistência devido a uma cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigénio, o que dificulta o contato entre o ânodo e o eletrólito; As resistências da membrana e do eletrólito estão assinaladas como  $R_{\text{iões}}$  e  $R_{\text{membrana}}$ , respetivamente. Da mesma forma,  $R_{\text{bolhas } H_2}$  representa o bloqueio do cátodo por bolhas de hidrogénio;  $R_{\text{cátodo}}$  é a resistência causada pelo sobre potencial da reação de evolução para o hidrogénio e,  $R'_1$  é a resistência elétrica das ligações ao cátodo.

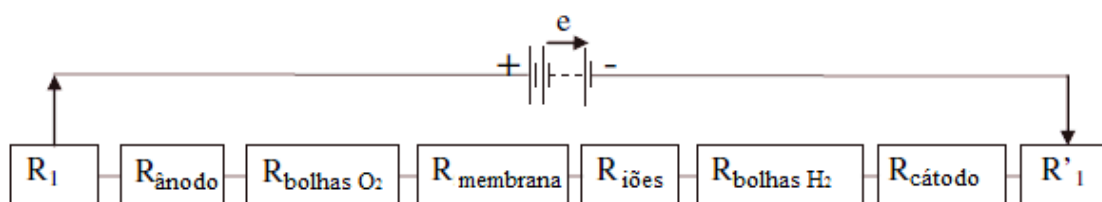


Figura 2.15 – Analogia de um circuito elétrico de uma célula eletrolítica (Zeng *et al.*, 2010).

Ao somar essas resistências, chega-se a uma resistência total. Foram divididas em três categorias: resistências elétricas, resistências relacionadas ao transporte e resistência das reações eletroquímicas.

#### Resistências elétricas

As resistências elétricas podem ser calculadas usando a lei de Ohm: em que  $I$  é a corrente e,  $V$  é a tensão aplicada, apenas no circuito.

$$R = \frac{V}{I} \quad 2.2$$

Ou, podem ser calculadas a partir da equação física:

$$R = \frac{L}{kA} \quad 2.3$$

em que L é o comprimento, k a condutividade específica e A, área da seção transversal do condutor. As resistências  $R_1$  e  $R'_1$  pertencem a essa categoria.

#### Resistências relacionadas ao transporte

Estas são as resistências físicas que ocorrem no processo de eletrólise, tais como as bolhas de gás, que cobrem as superfícies dos elétrodos e as bolhas presentes na solução do eletrólito são as resistências à transferência iônica no eletrólito e devido à membrana utilizada para a separação de gases. As  $R_{\text{Bolhas } O_2}$ ,  $R_{\text{iões}}$ ,  $R_{\text{membrana}}$  e  $R_{\text{Bolhas } H_2}$  são consideradas resistências de transporte. Ambas as resistências elétricas e as resistências de transporte causam a geração de calor de acordo com a lei de Joule e fenómenos de transporte gerando, portanto, perda de eficiência no processo de eletrólise.

#### Resistência das reações eletroquímicas

As resistências das reações ocorrem devido à elevação dos potenciais necessários para ultrapassar as energias de ativação das reações de formação de hidrogénio e de oxigénio na superfície do cátodo e do ânodo, as quais provocam diretamente o aumento do potencial total da célula. Estas são as barreiras de energia inerentes das reações, determinando a cinética das reações eletroquímicas.

## 2.2.4 TENDÊNCIAS DE PESQUISA

Atualmente, a tendência de pesquisa do processo da eletrólise da água baseia-se fundamentalmente nos seguintes aspetos: os elétrodos, os eletrólitos, os electrocatalisadores, a formação de bolhas, entre outros. Estes estudos não são apenas importantes para a eletrólise da água, mas também fundamentais para a eletroquímica (Zeng *et al.*, 2010).

### 2.2.4.1 Eléttodos

Segundo Zeng *et al.*, (2010) os eléttodos mais adequados para a eletrólise da água são aqueles que evitam reações indesejáveis que podem produzir impurezas no gás produzido. A estabilidade do material do eléctrodo é essencial para a durabilidade dos eletrolisadores minimizando os custos de operação e manutenção. Os eléttodos, normalmente são usados em meios alcalinos muito corrosivos, daí a necessidade de serem resistentes à corrosão.

Os metais nobres têm a resistência do alcaloide e possuem elevadas atividades eletroquímicas, mas são muito caros para certos tipos de aplicação. Enquanto que, os metais de transição, tais como, ferro e cobre possuem boas atividades eletroquímicas, mas são menos resistentes. O níquel é o melhor material de eléctrodo para a eletrólise da água alcalina com boa resistência do alcaloide, boa atividade eletroquímica e, baixo custo. Em certa medida, o próprio material do eléctrodo funciona como um catalisador, influenciando na energia de ativação da reação eletroquímica (Zeng *et al.*, 2010).

#### 2.2.4.2 Eletrocatalisadores

O eléctrodo pode funcionar como um catalisador afetando a energia de ativação da reação eletroquímica. No entanto, a dopagem ou uma camada de revestimento mais estável e ativa pode ser usado no *design* dos eléctrodos. Semelhante aos catalisadores, os eletrocatalisadores podem facilitar a transferência de carga ou reação química, reduzindo a energia de ativação da reação. O principal efeito de um eletrocatalisador é a redução do potencial de uma, ou, até todas as reações que ocorrem no meio (Zeng *et al.*, 2010).

O material de eléctrodo vulgarmente utilizado é o níquel (Ni), devido à sua estabilidade. Contudo, a sua desativação é um problema a ser ultrapassado, a deposição de ferro sobre o eléctrodo de níquel previne a sua desativação precoce. As espécies de vanádio dissolvidas também permitem retardar a desativação do níquel como cátodo, durante a produção de hidrogénio. A adição de ferro aos óxidos de molibdénio/manganês ( $\text{MoO}_3/\text{MnO}$ ) promove a estabilidade dos eléctrodos e, a adição de ferro também promove a eficiência de produção do oxigénio no ânodo (Zeng *et al.*, 2010). As ligas metálicas são adotadas para melhorar a atividade dos eléctrodos. Por exemplo, as ligas de molibdénio (Mo) e platina (Pt) apresentaram melhorias significativas na eficiência da eletrólise da água, do que quando comparado com os metais isolados a funcionarem como cátodo. O material de dopagem é escolhido entre uma ampla gama de metais, os metais nobres são comumente usados como eletrocatalisadores. As propriedades físicas dos materiais do eléctrodo, também podem influenciar a atividade do eletrocatalisador.

A seleção de um eletrocatalisador apropriado para uma dada reação é feita, através da comparação dos resultados de curvas de polarização dos testes experimentais. O melhor eletrocatalisador será aquele que apresentar o rendimento da reação mais elevado, ou seja, uma maior densidade de corrente para a mesma tensão aplicada.



### 2.2.4.3 Eletrólitos

A maioria dos eletrolisadores comerciais adotam as soluções alcalinas, normalmente hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, como eletrólito. O consumo da energia durante o processo de eletrólise de água foi, significativamente, reduzido por adição de pequenas quantidades de compostos de ativação, tais como, os líquidos iónicos.

**Os líquidos iónicos (LIs)** são uma classe de compostos orgânicos relativamente recentes definida como sais com ponto de fusão atipicamente baixos, inferior a 100 °C (*Lopes, 2015*). A *Figura 2.16*, representa a estrutura geral dos solventes iónicos líquidos (são constituídos unicamente por catiões e aniões) possuindo assim, uma condutividade e a estabilidade razoáveis. A sua diversidade depende do grupo Alquila (R) situado num dos azotos e do composto halogenado ( $X^-$ ) (*Granström, 2009*).

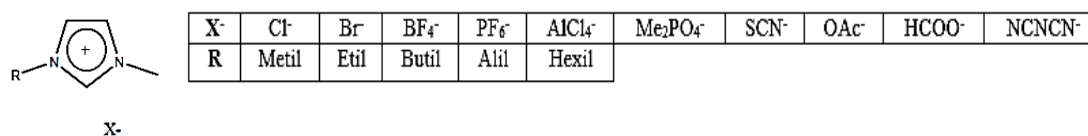


Figura 2.16 – Estrutura geral dos solventes iónicos líquidos (*Granström, 2009*).

Os LIs são utilizados numa vasta gama de aplicações, por exemplo como solventes em reações químicas, de síntese ou biotransformação, novos materiais em eletroquímica, solventes em separações cromatográficas, entre outras (*Ferreira et al., 2015*). Para além destas aplicações, os líquidos iónicos têm sido utilizados como eletrólitos, no processo da eletrólise da água.

Segundo *de Sousa (2007)* os LIs imidazóis, tais como, tetraborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>), são adequados como um eletrólito para a produção de hidrogénio através de eletrólise da água. Geralmente, consegue-se alcançar densidade de corrente elevada e eficiência maior do que 94,5 %, usando estes LIs num eletrolisador convencional com elétrodos de platina, níquel ou aço à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Segundo *Fiegenbaum (2013)*, o líquido iónico tetrafluoroborato de ácido

trietilamónio-propanossulfônico (*TEA-PS.BF<sub>4</sub>*), dissolvido em água, foi utilizado na produção de hidrogénio por eletrólise da água, a temperaturas entre os 25 e 80 °C. Verificaram-se intensidades de corrente até 1,77 A/cm<sup>2</sup> e, eficiências em hidrogénio de 93-99 %.

No entanto, ainda há um potencial para melhorar a eficiência global usando aditivos para melhorar a transferência de iões, através da redução de resistência do eletrólito. Por outro lado, a adição de aditivos ao eletrólito poderá ajustar a afinidade entre o eletrólito e elétrodos e ainda, ajudar a diminuir a formação das bolhas.

## 2.2.5 RECENTES INOVAÇÕES

O sistema solar fotovoltaico pode fornecer diretamente a eletricidade, proveniente da radiação solar, ao eletrolisador, a energia necessária para a produção do hidrogénio. Os painéis solares são dispositivos capazes de converter de forma direta a energia luminosa em eletricidade. São unidades destinadas ao estudo e, à elaboração de métodos matemáticos globais que envolvam todos os fluxos de energia e eficiências das transformações envolvidas, além da produção de modelos e simulações de operações desses sistemas para determinar a viabilidade dos mesmos (*Furlan, 2012*).

Na *Figura 2.17*, encontra-se representado o diagrama de rede de energia elétrica, para produção de hidrogénio através de eletrólise da água, com a vantagem de recorrer a energia elétrica solar fotovoltaica.

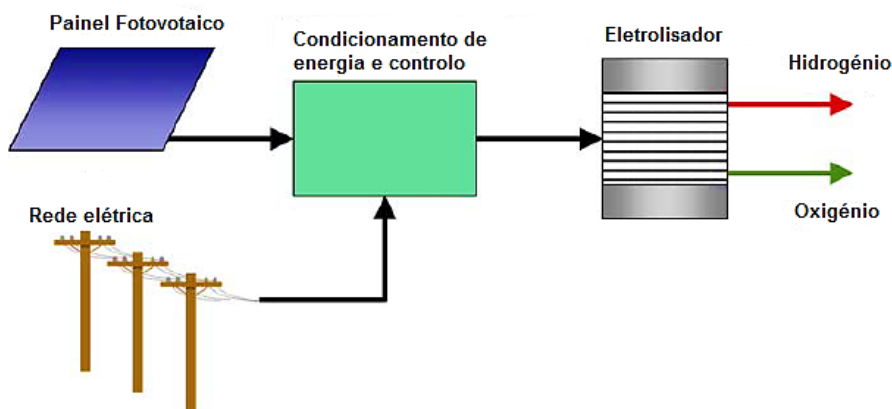


Figura 2.17 - Diagrama esquemático da rede de energia elétrica, que pode ser usada na geração de hidrogénio (*Barbir, 2005*).

## 2.3 TECNOLOGIA DE GÁS DE SÍNTESE

Gás de síntese, comumente designado por *syngas*, é constituído essencialmente por hidrogénio e monóxido de carbono e é considerado um “gás pobre” por apresentar baixo *PCI* (Poder Calorífico Inferior), igual a  $2,2 \text{ kWh.m}^{-3}$ , cujo conhecimento remonta a 1792. Foi descoberto pelo Britânico *William Murdock* (1754-1839), através do processo de gaseificação para produzir o chamado gás de cidade (constituído por  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), com o qual iluminou a sua casa (*Rodrigues, 2013*).

Posteriormente, foi empregue em diferentes regiões do mundo, com intuito de produzir combustíveis para o uso em motores de combustão interna e, turbinas a gás. Com o desenvolvimento da indústria petroquímica e a descoberta de outros combustíveis fósseis as rotas de gás de síntese perderam interesse económico e, foram substituídos por processos baseados em petróleo. Porém, a produção de gás de síntese tem uma importância histórica nos períodos de escassez energética, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial, onde houve dificuldade de importação de petróleo principalmente pela Alemanha, devido a restrições do comércio marítimo. Foram usados muitos equipamentos para produzi-lo nos próprios veículos para alimentar motores de automóveis e tratores, utilizando principalmente biomassa como matéria-prima.

Atualmente, as empresas em todo o mundo estão à procura de maneiras de reduzir a sua dependência de petróleo bruto para a produção de combustíveis, produtos químicos e seus derivados. Tem havido uma maior procura por fontes de energia sustentáveis, bem como para reduzir as emissões de dióxido de carbono. O mercado global do *Syngas* cresce continuamente e de acordo com a *Figura 2.18*, apresenta quatro grandes aplicações: produção de produtos químicos, combustíveis líquidos, geração de energia e combustíveis gasosos (*Ni, 2013; Technavio, 2014*).

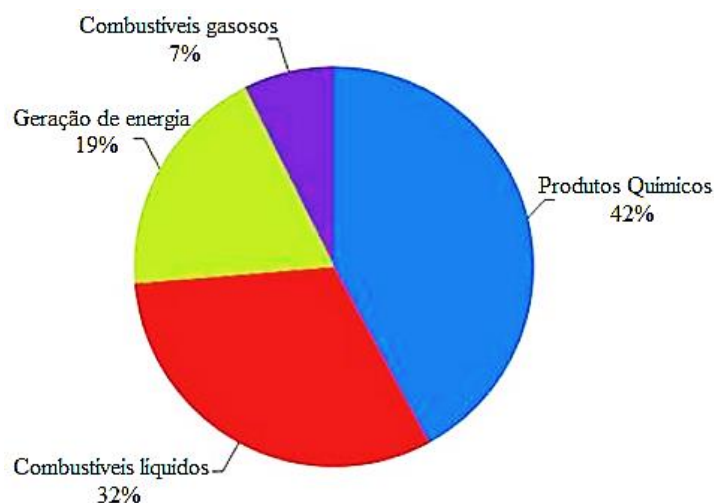


Figura 2.18 – Aplicação de gás de Síntese, em 2014 (*Technavio, 2014*).

A produção de produtos químicos é, ainda, responsável pela maior quota de mercado de gás de síntese, contudo a sua utilização na produção de combustíveis líquidos sintéticos está permitindo que o gás de síntese tenha um papel importante no campo da energia renovável.

Na *Figura 2.19*, encontra-se representado, as rotas mais importantes obtidas a partir de gás síntese.

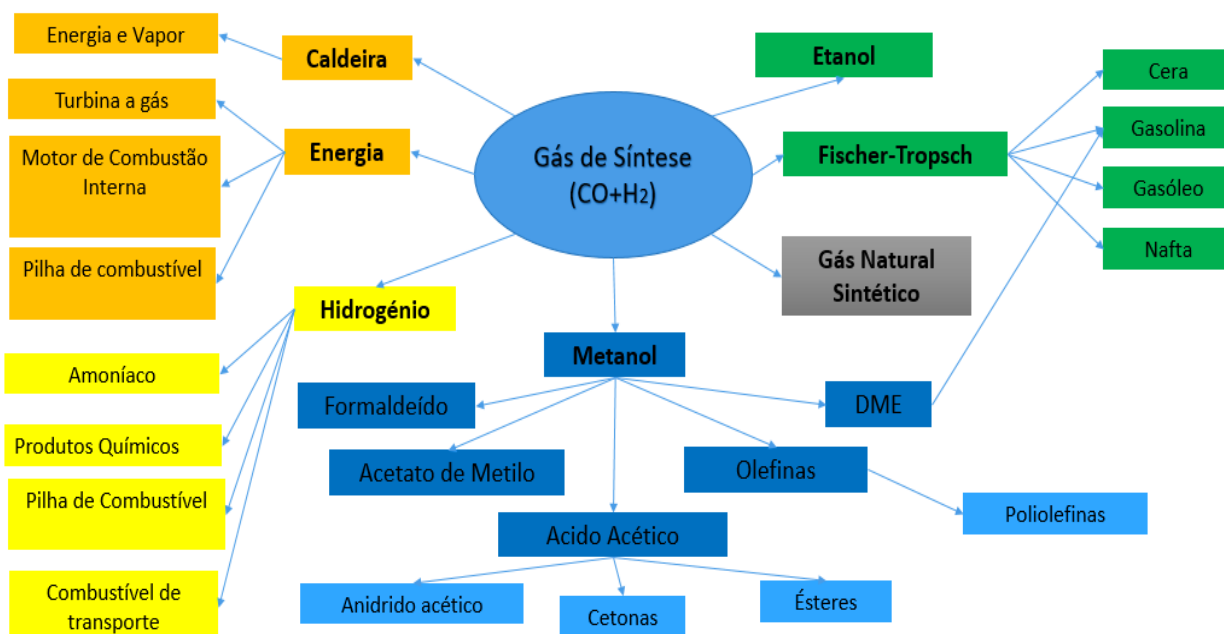


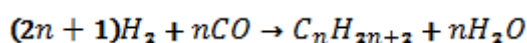
Figura 2.19 – Algumas rotas importantes, obtidas a partir de gás de síntese (*Dalai et al., 2009*).

### 2.3.1 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS SINTÉTICOS A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE

Gás de síntese é um intermediário importante para a produção de vários combustíveis sintéticos, tais como: Metano, Metanol, DME, Síntese de *Fischer-Tropsch*, etc. (Dalai et al., 2009).

#### 2.3.1.1 Síntese de *Fischer-Tropsch*

A produção de hidrocarbonetos líquidos e oxigenados, através da conversão de gás de síntese sobre catalisadores de ferro foi descoberto, em 1923 por *Hans Fischer* e *Franz Tropsch*. Este processo foi desenvolvido durante a segunda guerra mundial e tem sido utilizado para produzir combustíveis, em regiões onde os combustíveis derivados do petróleo não eram permitidos, devido a razões político-económicas. O preço crescente do petróleo e, as preocupações ambientais despertaram novamente o interesse em combustíveis de *Fischer-Tropsch*. Neste processo o gás de síntese reage na presença de catalisadores para formarem hidrocarbonetos de cadeias longas, gás de petróleo liquefeito (GPL), nafta, parafinas, gasolina, diesel, etileno, propileno, butileno e etano. A típica reação química deste processo é a seguinte:



Reação 2.9

Os catalisadores utilizados são, normalmente, à base de ferro ou cobalto. A reação ocorre a pressões de cerca de 20-40 bar e a temperaturas na ordem dos 200-250 °C ou 300-350 °C. Os catalisadores de ferro são, geralmente, usados a temperaturas mais elevadas para a produção gasolinas a partir das olefinas leves. Os catalisadores de cobalto são utilizados a temperaturas menores para a produção de hidrocarbonetos de cadeias mais longas para a produção de diesel. Ambos os catalisadores podem ser utilizados em vários tipos de reatores. Os principais requisitos de gás de síntese para este processo são: a razão correta de H<sub>2</sub>/CO, baixo teor de enxofre, uma vez que o enxofre inibe a atividade dos catalisadores e reduz o seu tempo de vida (Dry, 2002).

### 2.3.1.2 Metano e suas aplicações

A síntese de hidrocarbonetos através da hidrogenação catalítica de monóxido e dióxido de carbono foi descoberta em 1902, por *Sabatier e Sanderens* que produziram metano, utilizando catalisadores de cobalto, níquel ou ferro à pressão atmosférica e, à temperatura de cerca de 177 °C (*Khodakov et al., 2007*).

Tabela 2.3 – Reação de Sabatier (*Zhang et al., 2013*)

Reação	$\Delta H^0_{298}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	- 164,9	Reação 2.10
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	- 206,3	Reação 2.11

No entanto, as reações laterais podem ocorrer, como a reação de gás de água reversa RWGS (*Reação 2.12*) e a reação *Bosh* (*Reação 2.13*), em que o dióxido de carbono reage com hidrogénio para formar carbono e água.



O metano é utilizado para diferentes fins: pode ser convertido facilmente em compostos mais úteis ou liquefeito, tais como: metanol, clorometano, etc.; para a produção de gás de síntese por *steam reforming* e ainda, pode ser usado como combustível para fins domésticos e industriais (*Sterner, 2009*).

### 2.3.1.3 Metanol e suas aplicações

Sendo o hidrocarboneto oxigenado mais simples, o metanol é considerado por vários autores, como uma alternativa como fonte energética e fonte de matéria-prima aos combustíveis fósseis atualmente em uso. A via tradicional para a obtenção de metanol é baseada no gás de síntese:

Tabela 2.4 – Reações envolvidas na formação de metano, a partir de gás de síntese (Moulijn *et al.*, 2001).

Reação	$\Delta H^0_{298}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	
$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	-90.8	Reação 2.14
$CO_2 + 3H_2O \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	-49.6	Reação 2.15
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41	Reação 2.16

Atualmente, o metanol é aplicado maioritariamente como matéria-prima para a produção de químicos como formaldeído, ácido acético, DME (dimetil éter) e MTBE (éter metil tert-butílico). Também pode ser utilizado como aditivo para combustíveis como gasolina por apresentar um índice de octano superior a 100, e tem ainda aplicação como solvente em síntese orgânica. Para além destas aplicações, o metanol ainda tem o potencial para servir de matéria-prima para a produção de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e aromáticos. Pelo processo MTO (metanol para olefinas), o metanol pode ser convertido cataliticamente em etileno e propileno, sendo estes úteis na produção de hidrocarbonetos sintéticos. Pode servir como combustível em motores de combustão interna, se bem que isso implicaria que estes sofressem pequenas modificações, ou em células de combustível como é o caso da tecnologia DMFC (pilhas de combustível de metanol direto). Estas células são atualmente utilizadas para gerar eletricidade em telemóveis e computadores portáteis. Todo este potencial ainda por explorar pode assegurar às gerações futuras um acesso quase inesgotável a produtos sintéticos que são hoje essenciais ao nosso estilo de vida (Olah, 2009).



## 2.3.2 PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Existem diversas formas de produzir gás de síntese, sendo as mais comuns: *steam reforming* de gás natural, oxidação parcial de hidrocarbonetos e, gaseificação de biomassa e/ou carvão (Peres *et al.*, 2013).

### 2.3.2.1 Steam Reforming

É um processo catalítico para obter gás de síntese a partir de hidrocarbonetos e/ou gás natural. Se a carga for gás natural, ela requer um único pré-tratamento, dessulfuração, que consiste basicamente na remoção de enxofre por hidrogenação catalítica (Moulijn *et al.*, 2001). As reações ocorrem à temperatura de 800-850 °C e pressão de 10-40 atm e utiliza catalisadores metálicos, Ni suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dopado com Ca/Mg para reduzir a formação de coque) (Bharadwaj *et al.*, 1995; Rostrup-Nielsen, 2002).

Tabela 2.5 – As principais reações que ocorrem durante o processo *steam reforming* de gás natural e/ou nafta (Moulijn *et al.*, 2001).

Reação	$\Delta H^0_{298} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	206	Reação 2.17
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41	Reação 2.18
$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{1}{2}m\right)H_2$	1175	Reação 2.19

A reação 2.17, é reversível, até 620 °C a reação inversa é termodinamicamente mais favorável. A reação 2.10, é generalizada se a carga alimentada ao reator for constituída por nafta.

### 2.3.2.2 Oxidação Parcial de Hidrocarbonetos

Neste processo, ocorre a produção de gás de síntese através da oxidação parcial de metano ou nafta, por outro lado o monóxido de carbono pode reagir com o excesso de vapor de água para produzir dióxido de carbono. Esse processo constitui um sistema que contém várias reações de equilíbrios, podendo existir diferentes vias para obter os produtos e subprodutos desejados, de acordo com a *Tabela 2.6*.

No entanto, os estudos indicam que esta reação pode ocorrer a uma temperatura elevada, que na prática, será sempre acompanhada do *steam reforming* e *WGSR*, bem como a combustão da matéria-prima e dos produtos gasosos. Algumas reações de equilíbrios são especialmente reações de combustão, as duas são praticamente irreversíveis (*Moulijn et al., 2001; Enger et al., 2008*).

Tabela 2.6 – Reações típicas que ocorrem durante o processo de oxidação parcial de gás natural/hidrocarbonetos (*Moulijn et al., 2001*).

Reação	$\Delta H_{298}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-803	Reação 2.20
$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36	Reação 2.21
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41	Reação 2.22
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	206	Reação 2.23
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247	Reação 2.24
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	75	Reação 2.25
$2CO \rightarrow CO_2 + C$	-173	Reação 2.26
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-284	Reação 2.27
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-242	Reação 2.28

### 2.3.2.3 Gaseificação de Carvão/ biomassa

**Gaseificação** é um processo utilizado para descrever as reações termoquímicas de um combustível sólido (carvão, biomassa) na presença ar, oxigénio e/ou vapor da água, a temperaturas elevadas ( $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) com a finalidade de formar gases que podem ser usados como fonte de energia térmica e/ou elétrica, para síntese de produtos químicos e produção de combustíveis líquidos (Koroneos *et al.*, 2008).

O principal produto da gaseificação apresenta-se como uma mistura de gases: monóxido de carbono, hidrogénio, dióxido de carbono, metano, óxidos de enxofre, outros hidrocarbonetos leves e impurezas. A composição de gás proveniente da gaseificação dependerá, principalmente das condições reacionais: temperatura, pressão, tempo de residência, das características da matéria-prima, do tipo de reator e das características dos agentes gaseificantes (ar, oxigénio e/ou vapor da água) (Balat *et al.*, 2009; Heidenreich *et al.*, 2015; Lan *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2016).

Tabela 2.7 – Reações que ocorrem durante o processo de gaseificação (Moulijn *et al.*, 2013).

	Reação	$\Delta H^0_{298}\text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	
Catálise Heterogénea	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	136	Reação 2.29
	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	173	Reação 2.30
	$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	-222	Reação 2.31
	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-394	Reação 2.32
	$C + H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87	Reação 2.33
Catálise Homogénea	$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$	-572	Reação 2.34
	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-37	Reação 2.35

### 2.3.2.4 Co eletrólise

A co-eletrólise é uma técnica que usa finas células eletrolíticas de óxido sólido (SOEC) que transforma dióxido de carbono e o vapor de água em gás de síntese e oxigénio, à temperaturas elevadas (750 e 850 °C). Esta é uma das formas para valorizar CO<sub>2</sub> e, é uma alternativa melhor do que a captura e o armazenamento de CO<sub>2</sub>, que apenas evita as emissões deste gás na atmosfera, sem encontrar uma solução real para valorizá-lo (*Meng et al., 2008; Yamamoto, 2002*).

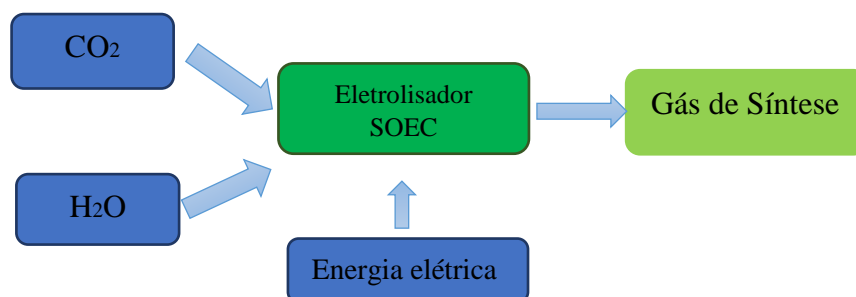
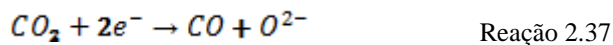
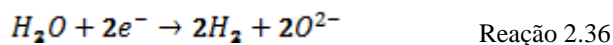
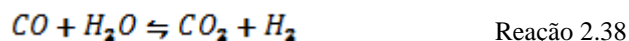


Figura 2.20 – Produção de gás de síntese, através da co eletrólise do vapor de água e dióxido de carbono (Adaptado de *Redissi et al., 2013*).

Inúmeras reações eletroquímicas ocorrem no meio e as reações de oxidação e redução estão sempre presentes, sendo as reações de redução de água e de CO<sub>2</sub> as que ocorrem na interface do cátodo, de acordo com a *Reação 2.28* e *2.29* (*Redissi et al., 2013*):



A conversão eletroquímica de CO<sub>2</sub> é acompanhada por um deslocamento de equilíbrio para a reação de gás de água reversa (RWGS) descrito pela *Reação 2.38*:



Durante esta operação produz-se calor, que pode ser recuperado e reutilizado. A corrente elétrica necessária para a reação da eletrólise, diminui com o aumento da temperatura.

Em condições operacionais economicamente otimizadas, pode-se criar, a partir de uma determinada quantidade de eletricidade com SOEC em alta temperatura, gastando-se mais combustível do que com os eletrolisadores convencionais, de baixa temperatura (*Meng, 2012; Meng et al., 2008, O'Brien et al., 2010*).

Para além da produção de diversos produtos químicos, o gás de síntese pode ser utilizado para obtenção de combustíveis sintéticos, tais como: metano, metanol, DME, diesel, etc.

### **2.3.3 *GreenSynFuel* – um novo paradigma energético para uma sociedade de baixo carbono**

GSYF – *Clean Energies*, arranca com a produção de gás de síntese através de uma tecnologia eletroquímica inovadora, *GreenSynFuel*, com base em eletricidade e carbono. Como se sabe, o gás de síntese é a matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos sintéticos, dependendo do catalisador e das condições operacionais (temperatura e pressão) podendo ser obtido, metano, metanol, diesel, DME ou qualquer outro combustível. *GreenSynFuel* é uma tecnologia de armazenamento eletroquímico que resolve o problema através da produção de combustíveis sintéticos renováveis, semelhante aos biocombustíveis, que pode ser usado em transporte. Esta tecnologia tem potencial para se tornar um avanço tecnológico com um contributo importante para o novo paradigma de energia, baseado no uso intensivo de fontes renováveis.

Está sendo desenvolvida pela empresa GSYF em parceria com outras empresas portuguesas e instituições de pesquisa (ACR Energia, LNEG, ISQ, FEUP e ISEL) e está sendo financiado por fundos nacionais para a inovação, através do programa QREN / COMPETE. Está voltado para a produção de gás natural, metanol, a partir de gás de síntese produzido por eletrólise alcalina da água usando elétrodos de grafite e também, para aumentar de escala de 1 kW para um piloto industrial. Encontra-se patenteado pela GSYF, é uma via inovadora para a produção de gás de síntese convertendo a energia elétrica renovável e carbono dos hidrocarbonetos (líquidos ou gasosos), através de um processo eletroquímico, a baixa temperatura ( $<70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e pressão ( $<1\text{ bar}$ ). Esta é uma abordagem completamente diferente em relação a processos térmicos convencionais para produzir gás de síntese, que operam a altas temperaturas (entre  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e pressões ( $>10\text{ bar}$ ). Estas instalações são muitas complexas, que exigem elevados investimentos.

Os testes foram realizados no LNEG e no ISEL utilizando eletrolisadores experimentais fornecidos pela GSYF, tendo sido validado este processo eletroquímico para a produção de gás de síntese, sendo a composição de gás obtido é apropriada para a produção de gás natural e de metanol. O eletrólito escolhido para os testes foi de hidróxido de sódio

(NaOH) e, estudou-se o comportamento da tensão aplicada e o caudal de gases com a variação da concentração do eletrólito. Os resultados sugerem que o melhor eletrólito de NaOH corresponde ao de concentração igual 0,4M (*Guerra et al., 2015*).

Posteriormente, o gás de síntese com a melhor composição obtida é enviado para um reator catalítico (previamente, cheio com catalisador de Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para realização de testes preliminares de produção de metano, a 1 bar e a diferentes temperaturas. Os melhores resultados obtidos foram, a 90 °C, 35 V e, 3 bar. Nestas condições, obteve-se um teor em CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> de 24,4 % e 4,9 %, respetivamente. Por sua vez, um caudal e intensidade de corrente iguais a 103,5 L/h e 17,1 A, respetivamente.

No que respeita ao reator catalítico, os melhores resultados foram obtidos a 125 °C. Nesta condição, obteve-se um teor em CH<sub>4</sub> de 25,51 %, uma conversão em CO<sub>2</sub> de 44,2 % e uma seletividade em CH<sub>4</sub> de 96,5 % (*Rossi, 2016*).

Esta tecnologia visa mercados enormes e crescentes, abraçando o armazenamento de energia elétrica, redes de estabilização, combustíveis sintéticos ou eletrificação de locais isolados fora da rede, contribuindo para a maximização da penetração das fontes renováveis e, a redução da dependência de combustíveis fósseis. As previsões económicas apontam para a competitividade da tecnologia voltada para soluções de mercado atuais. São oportunidades de mercado de grande valor económico, em que o projeto do *GreenSynFuel* apresenta vantagens competitivas face às soluções convencionais. É uma tecnologia de armazenamento de energia elétrica e, simultaneamente, de liquefação de carbono para produção de combustíveis sintéticos a preços competitivos. É um contributo ao reforço e, a viabilização de formas de energia limpa e renovável, na primeira linha de prioridade das políticas energéticas de todos os países.

### 2.3.4 CONCEITO DO PROJETO PAC E *ELECTROCRACKING*

A GSYF – *Clean Energies*, tem um novo projeto em desenvolvimento, o **projeto PAC 2020** (Programa de atividades conjuntas), que visa a obtenção de combustíveis para transporte rodoviário a partir de gás de síntese proveniente da eletrólise de água, usando biomassa liquefeita.

Pretende com este projeto, desenvolver o conceito *Electrofuel*, explorando e otimizando as diversas vias de obtenção de combustíveis líquidos para uso em transporte rodoviário, tais como: metanol, dimetil-éter, etc., adicionando produtos resultantes da liquefação de madeira e de resíduos lenhocelulósicos ao banho de eletrólise alcalina, por forma a constituir assim a fonte de carbono necessária à obtenção de monóxido de carbono, eliminando a óbvia desvantagem do consumo de grafite dos elétrodos, tornando o processo menos dispendioso e mesmo mais eficiente. É expectável que os teores de monóxido de carbono gerado sejam maiores dado tratar-se de uma reação agora em fase líquida, em vez do processo que obriga à reação da grafite desde o estado sólido até à obtenção de monóxido de carbono. A *Figura 2.21*, constitui a representação esquemática deste projeto.

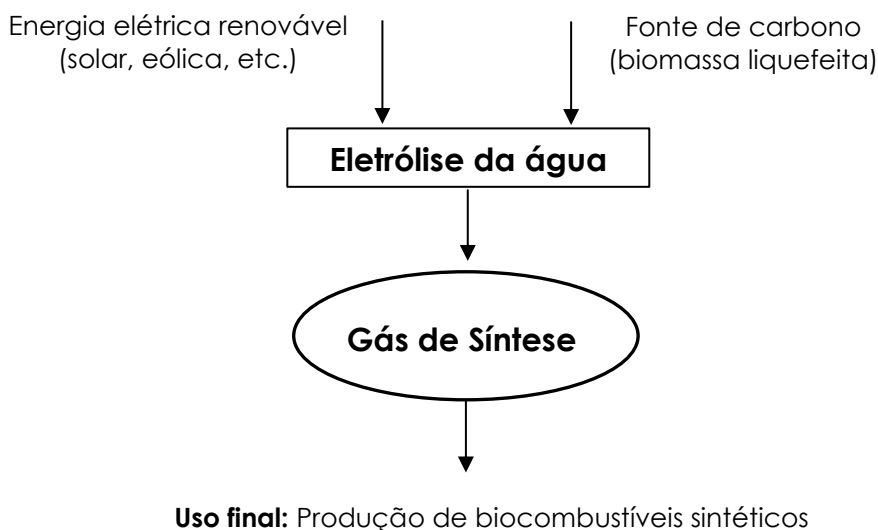
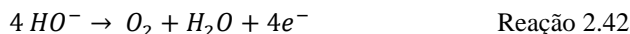
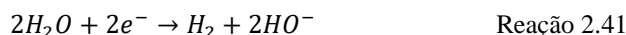


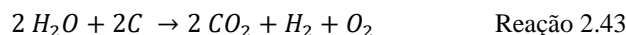
Figura 2.21 – Representação esquemática do *projeto PAC 2020*.



Este projeto constitui a essência desta tese de mestrado e do desenvolvimento do conceito *electrocracking*, produção de gás de síntese através da eletrólise da água, usando biomassa como fonte de carbono. A passagem da corrente elétrica entre os elétrodos mergulhados na solução de eletrólito misturado com a biomassa liquefeita, leva à ocorrência de diversas reações eletroquímicas. No cátodo ocorre a reação de redução, ou seja, a decomposição de moléculas orgânicas em hidrocarbonetos mais leves, bem como a formação de hidrogénio. Por outro lado, no ânodo ocorre a oxidação parcial e completa dos compostos carbonados em monóxido e dióxido de carbono, que misturado com o hidrogénio produzido no cátodo forma o gás de síntese. De uma forma simplista, pode considerar que as reações que ocorrem no meio são:



Considerando que ocorra a oxidação completa, a reação global do processo pode ser escrita da seguinte forma:



Este processo requer uma fonte de energia externa, capaz de superar a energia de ligação covalente das moléculas orgânicas, a fim de alcançar a destruição da estrutura dessas mesmas moléculas. De acordo com esta teoria para produção de gás de síntese, ocorre inúmeras reações, onde um grande número de moléculas orgânicas é descomposto em fragmentos mais pequenos e as moléculas de água também, para que a transformação eficaz do eletrólito em produto de oxidação-redução (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) ocorra, de modo que a oxidação de compostos orgânicos possa melhorar a eficiência energética do processo.

Numa fase inicial, está sendo desenvolvida e testada uma tecnologia, num protótipo de 100 W, que visa a produção de gás de síntese por eletrólise da água, recorrendo ao uso de biomassa como fonte de carbono. Posteriormente, em condições operatórias adequadas (pressão, temperatura e catalisador), pretende-se obter os combustíveis sintéticos renováveis. Após a validação da tecnologia no mercado, será efetuado um *scale-up* para módulos de maior potência, na ordem dos *megawatts*, sendo os mercados visados a gestão de redes de baixa tensão, armazenamento de energia elétrica renovável e produção de combustíveis sintéticos.

## 2.4 LIQUEFAÇÃO DE BIOMASSA

### 2.4.1 BIOMASSA

A biomassa tem sido uma importante fonte de energia para a humanidade desde os tempos mais remotos. Atualmente, há um grande interesse na utilização de biomassa como fonte de energia renovável, porque contribui com cerca de 14 % do abastecimento de energia do mundo, podendo ser convertida em três principais tipos de produtos: energia térmica e elétrica; combustível para o sector dos transportes e ainda, matérias-primas para obtenção de produtos químicos (*Saxena et al., 2009*).

O uso da biomassa como fonte de energia é de grande interesse, devido aos seguintes benefícios previstos:

- É renovável, potencialmente sustentável e uma fonte de energia ambientalmente benigna;
- Maior utilização da biomassa implica uma diminuição da utilização das reservas de petróleo bruto;
- Os biocombustíveis possuem um teor de enxofre insignificante, não contribuem para as emissões de dióxido de enxofre;
- É um recurso interno que não está sujeito a flutuações de preços ou às incertezas de fornecimento dos combustíveis importados (*Peres et al., 2013*).

A biomassa pode ser dividida em três gerações: a biomassa de primeira geração que utiliza como matéria-prima, o milho e o óleo de sementes comestíveis, a biomassa de segunda geração que utiliza o material lenhocelulósicos como matéria-prima nas biorefinarias integradas para a produção de combustíveis e abastecimento de plataformas químicas e, a biomassa de terceira geração que utiliza microalgas para produzir biocombustíveis (*Jackson et al., 2007*).

No presente trabalho, irá ser dado um enfoque especial à liquefação direta da biomassa lenho celulósica, que é constituída essencialmente por celulose, hemicelulose e lenhina.

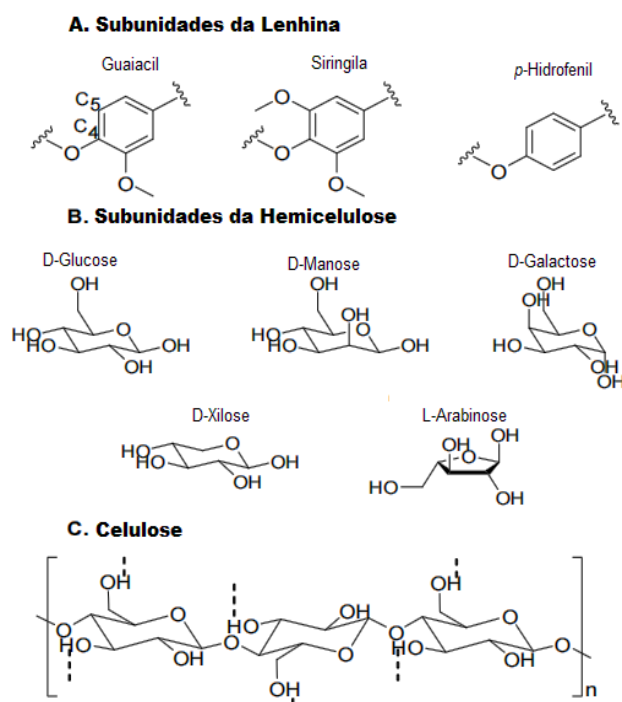


Figura 2.22 – Estrutura dos principais componentes da biomassa (Pierson *et al.*, 2013).

A celulose é um biopolímero de cadeia linear, em que a sua unidade de repetição é a glucose. As unidades de glucose que se ligam entre si por ligações  $\beta$ -1-4-glucosídicas são responsáveis pelo crescimento da cadeia numa molécula de celulose e pode-se dizer que as propriedades da celulose se encontram dependentes do grau de polimerização desta mesma molécula (Fengel *et al.*, 1984; Kalia *et al.*, 2011). As moléculas de celulose, devido à presença dos grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) em cada unidade de glucose, que estão associados à linearidade, dimensão e estrutura dos polímeros estabelecem ligações inter/intramoleculares, as quais influenciam a morfologia, rigidez, orientação, resistência e reatividade das cadeias. Assim, uma vez que as ligações entre moléculas de celulose se fazem através de pontes de hidrogénio, estas organizam-se em agregados com elevado grau de adesão, as quais têm o nome de fibrilas elementares (Wertz *et al.*, 2010; Pérez, 2005).

A seguir à celulose, a lenhina é o composto macromolecular mais abundante e importante nas plantas, que atua como agente de ligação entre as microfibrilas nas paredes celulares e entre células adjacentes conferindo firmeza e rigidez à madeira. Além disso, as suas funções estão relacionadas com o transporte de água, nutrientes e metabolismo da planta, proteção contra a humidade e ainda agentes patogénicos exteriores, visto não possuírem ligações facilmente hidrolisáveis. Assim a quantidade, localização e estrutura da lenhina numa determinada planta, por vezes é considerada como o fator base para definir a aplicabilidade da mesma (*Fengel et al., 1983*). A lenhina é um biopolímero aromático de estrutura amorfa, altamente ramificada e insolúvel em água, que se apresenta sob a forma de uma rede tridimensional com ligações cruzadas e que é formado a partir da oxidação e subsequentes reações de polimerização de 3 subunidades (Guaiacol, siringila e *p*-hidroxifenil) com ilustrada na *Figura 2.22 A*. (*Fengel et al., 1983*).

As hemiceluloses são um grupo de polissacarídeos não celulósicos lineares ou ramificados, de estrutura amorfa que, tal como a celulose, tem a função de fornecer resistência às paredes celulares das plantas, atuam como matriz de suporte para as microfibrilas de celulose (*Kalia et al., 2011*). Estes polissacarídeos são constituídos por diferentes tipos de açúcares, que podem ser agrupados de forma genérica em pentoses, hexoses, ácidos hexurónicos e desoxi-hexoses, sendo que as pentoses e as hexoses são os mais abundantes.

### 2.4.1.1 Processos de conversão de biomassa

A conversão de biomassa pode ser realizada de diversas formas, tais como: conversão química da qual se obtém biodiesel, a conversão bioquímica que se destina à produção de bioetanol, a produção de biogás por digestão anaeróbia e, ainda, a conversão termoquímica da biomassa pode sofrer processos termoquímicos, tal como, representado no esquema abaixo (*Figura 2.23*):

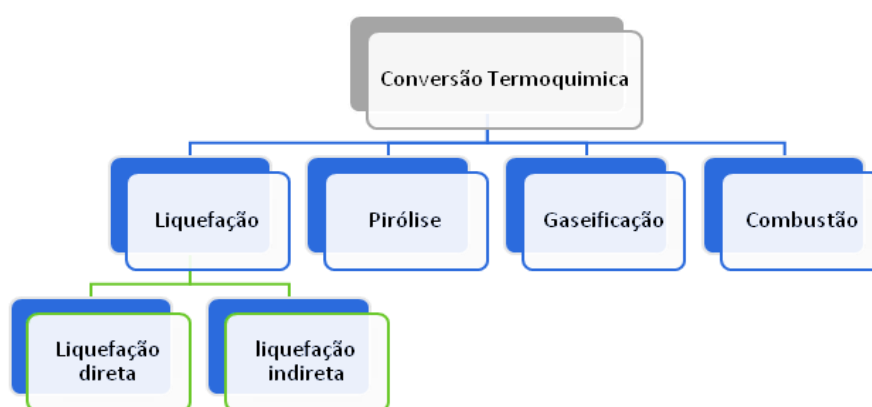


Figura 2.23 – Processos físicos do tratamento de biomassa (*Demirbas, 2008; Huang et al., 2015*).

No processo de **Combustão**, a biomassa é submetida a altas temperaturas com um excesso de oxigénio. É o método tradicional de produção de energia elétrica ou de calor nos processos domésticos e industriais. No processo de **Gaseificação**, como já foi referido anteriormente, a biomassa é submetida a temperaturas muito elevadas, na presença de quantidades limitadas de oxigénio, mas de modo a permitir uma combustão incompleta. Conforme se utilize ar ou oxigénio, obtêm-se produtos diferentes. No caso de se utilizar ar, obtêm-se o gás pobre que se pode utilizar para a produção de eletricidade e vapor de água. Ao utilizar-se oxigénio puro, obtém-se gás de síntese que pode ser transformado em combustível líquido (*Kirtay, 2011*).

No processo de **pirólise**, a biomassa é submetida a altas temperaturas, de cerca de 500 °C, na ausência de oxigénio. É utilizado na produção de carvão vegetal e na produção de combustíveis líquidos semelhantes aos hidrocarbonetos (bio óleo) que por sua vez, entra

em processos de hidrogenação, *cracking* catalítico em leito fluidizado podendo originar, assim gasolina, biodiesel ou jet-fuel (Kirtay, 2011).

A **Liquefação** é o nome dado a transformação de biomassa, ou de outras fontes fósseis de carbono, em produtos maioritariamente líquidos. Pode ser efetuado de duas maneiras: liquefação direta ou indireta. Esta última consiste em produzir gás de síntese, por gaseificação e com catalisador, transformá-lo em metanol ou hidrocarboneto. Na liquefação direta dá-se a conversão direta de biomassa em combustíveis líquidos, onde a reação ocorre em atmosfera redutora de hidrogénio ou com mistura de hidrogénio e de monóxido de carbono. Estes dois últimos processos de conversão termoquímicos de biomassa e resíduos lenho celulósicos, liquefação e pirólise, são por vezes confundidos. No processo de liquefação a reação de despolimerização da biomassa, é realizada na presença de um catalisador, os fragmentos formados são instáveis e reativos, em simultâneo polimerizam formando o bio óleo. Por sua vez, o processo de pirólise não envolve um catalisador e os fragmentos decompostos são transformados em bio-óleo através de reações homogéneas na fase gasosa (Demirbas, 2008).

## 2.4.2 ABORDAGEM HISTÓRICA

Esta seção contém uma visão geral sobre os processos clássicos e atuais de liquefação direta. No contexto da crise do petróleo, as atividades de investigação neste campo, tem vindo a aumentar. Na *Tabela 2.8*, encontram-se representados os processos de liquefação direta de biomassa, incluindo as condições reacionais.

Tabela 2.8 – Processos de liquefação direta de biomassa (*Behrendt et al., 2008; Toor et al., 2011*).

Nome do Processo	Local do Desenvolvimento	Ano	Matéria-prima	T (°C)	P (bar)
<i>Pittsburg Energy Research Center (PERC)</i>	<i>Lawrence Berkeley Laboratory (USA)</i>	1970	Madeira	330-370	200
<i>Lawrence Berkeley Laboratory (LBL)</i>	<i>Lawrence Berkeley Laboratory (USA)</i>	-	Madeira	330-360	170-240
<i>Hydrothermal Upgrading (HTU)</i>	<i>Shell Research Laboratory in Amsterdam</i>	1982	Todos os tipos de biomassa	265-350	180
<i>Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Process (BFH)</i>	<i>Germany</i>	1980	-	380	100
<i>High-Pressure Hydrogenation Process /DoS Process</i>	<i>Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Germany</i>	-	Biomassa lenho celulósica	350-500	80
<i>Mueborit - B/M</i>	<i>Müller &amp; Bothur (Germany)</i>	1999		<200	6
<i>Low Temperature Conversion (LTC)</i>	<i>Giessen University of Applied Sciences</i>	-	-	350-400	1

### 2.4.3 TECNOLOGIAS ATUAIS

Sendo um conceito bem conhecido (nos últimos anos), a liquefação de biomassa, em particular, dos resíduos lenhocelulósicos, é um processo que tem sido largamente investigado. Em geral, este processo consiste basicamente na despolimerização e solubilização de biomassa a altas temperaturas (*dos Santos et al., 2015; Mateus et al., 2016*).

A liquefação direta pode ser classificada em diferentes mecanismos e as condições reacionais. *Chornet* sugeriu a seguinte classificação:

- Solvólise
- Meio aquoso
  - hidrólise ácida
  - hidrólise básica



- hidrólise neutra
- Meio orgânico
- A decomposição térmica sob atmosfera redutora.

Nos últimos anos, os resíduos lenho-celulósicas, nomeadamente, os subprodutos da cortiça, têm sido usados como matérias-primas para a liquefação usando aquecimento convencional, por micro-ondas e ultrassonografia assistidas (*dos Santos et al., 2015; Mateus et al., 2016*).

#### **2.4.3.1 Liquefação usando solventes convencionais**

A conversão de biomassa em hidrocarbonetos líquidos compreende os seguintes passos: a preparação da matéria-prima, onde a biomassa é triturada e misturada com solventes formando uma suspensão. Depois esta suspensão é transferida para o reator e normalmente, os catalisadores são adicionados à suspensão e a mistura é aquecida a temperaturas elevadas (150-420 °C); de seguida, adiciona-se o gás redutor (por exemplo, H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>/CO) a elevada pressão (1-240 bar); nestas condições ocorre a reação de despolimerização dos principais constituintes da celulose, hemicelulose e lenhina, demora entre 90-120 min. A despolimerização em meio aquoso sob adição de um catalisador (ácido p-tolueno sulfónico) é seguida por rutura das ligações do anel ou rearranjo dos monossacáridos formados. A presença de hidrogénio é essencial para a degradação de grupos funcionais e para evitar a re-polimerização dos monómeros. Por fim, é feita a separação do produto e a recuperação de solventes (*Behrendt et al., 2008*).

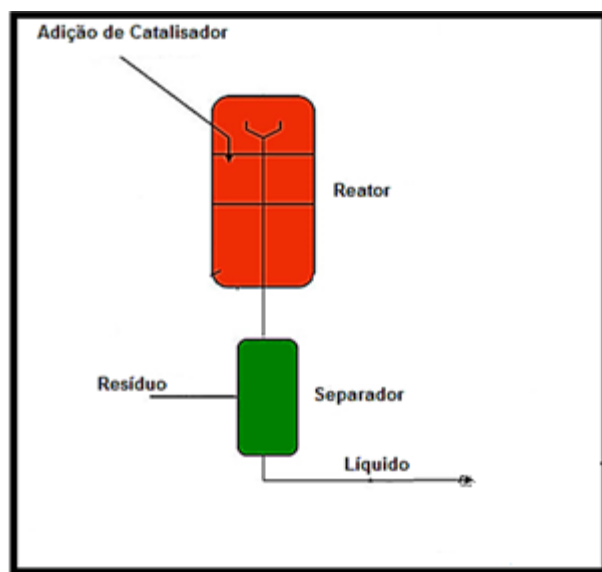


Figura 2.24 – Processo de Liquefação, usando solventes convencionais (Bordado, 2015a).

O solvente mais comum é a água, podendo se empregar solventes orgânicos, como, por exemplo, óleo creosoto (que é uma fração do bio-óleo), óleo antracénico, etilenoglicol ou tetralina (tetrahidroxi-naftaleno), um excelente doador de hidrogénio.

O processo de liquefação de biomassa usando líquidos iónicos também é considerado como uma alternativa às abordagens convencionais (Xie *et al.*, 2010).

#### 2.4.3.2 Liquefação com o aquecimento por micro-ondas

A liquefação com o aquecimento por micro-ondas surgiu como uma alternativa muito rápida e eficiente na liquefação de biomassa convencional (Krzan *et al.*, 2006; Krzan *et al.*, 2009). Segundo dos Santos *et al.* (2015), a matéria-prima é preparada como no processo convencional e após 5 minutos, a conversão da reação foi superior a 92 %, atingindo o maior valor, para irradiação da potência de 300 W.

### 2.4.3.3 Liquefação com o aquecimento Ultrassom-Assistida

Uma outra fonte de energia eficiente para a conversão de biomassa lenho-celulósica em produtos despolimerizados, compreende a utilização de equipamento de ultrassons. Esta tecnologia tem sido estudada para liquefação de biomassa lenho-celulósica, proporcionando melhores rendimentos do que os obtidos pelo método convencional (*Kunaver et al., 2012; Sun et al., 2002*).

Ao longo da irradiação do meio com alta frequência ultrassónica, as vibrações mecânicas são induzidas, sendo a energia necessária fornecida ao sistema. A pressão de ondas geradas por ultrassons pode quebrar a coesão de um líquido criando pequenas cavidades (micro cavidades). Estas cavidades são pequenas bolhas que crescem até que se tornem instáveis. Quando se tornarem instáveis rebentam violentamente, gerando temperaturas elevadas (2000 a 5000 K) e pressões até 1800 atm dentro das cavidades. Sob estas condições, os radicais livres são gerados juntamente com quantidades mais elevadas de energia. Na presença desses mesmos radicais, moléculas grandes podem ser fragmentadas para diferentes tipos de mecanismos (*Kunaver et al., 2012*). A utilização de ultrassons tem sido extensivamente utilizada em reações que envolvem a hidrólise e clivagem de hidratos de carbono, tais como, o amido, derivados de celulose e outros (*Kardos et al., 2001; Kunaver et al., 2012*).

## 2.4.4 PRODUTO DA LIQUEFAÇÃO DE BIOMASSA

Como produto da reação de liquefação, obtém-se uma fração liquefeita denominada de bio óleo. Os bio-óleos são misturas complexas de compostos de diferentes tamanhos moleculares derivados da despolimerização e fragmentação de lenhina, hemicelulose e celulose. As propriedades desses produtos resultantes da liquefação dependem da matéria-prima utilizada e das condições operatórias. Em geral, os produtos da liquefação direta originam um combustível líquido semelhante ao betume, apresenta viscosidade elevada ( $1,1 - 1,2 \text{ kg/m}^3$ ), composição (15 – 19 % de oxigénio, 6,8 – 8 % de hidrogénio e 74 – 78 % de carbono). O poder calorífico é superior a 34 MJ/kg (*Behrendt et al., 2008*).

Os produtos resultantes da liquefação de biomassa podem ser utilizados para diversos fins, de acordo com a *Figura 2.25*, tais como, combustível de transporte, espumas, adesivos e, entre outros materiais.

E ainda, esses produtos têm sido estudados como uma alternativa para os produtos derivados do petróleo, por exemplo, utilizando diferentes reagentes, este processo pode levar à obtenção de uma ampla variedade de reagentes utilizados nas formulações de biomateriais, resinas e revestimentos, entre outros (*Hu et al., 2014; Yona et al., 2014*).

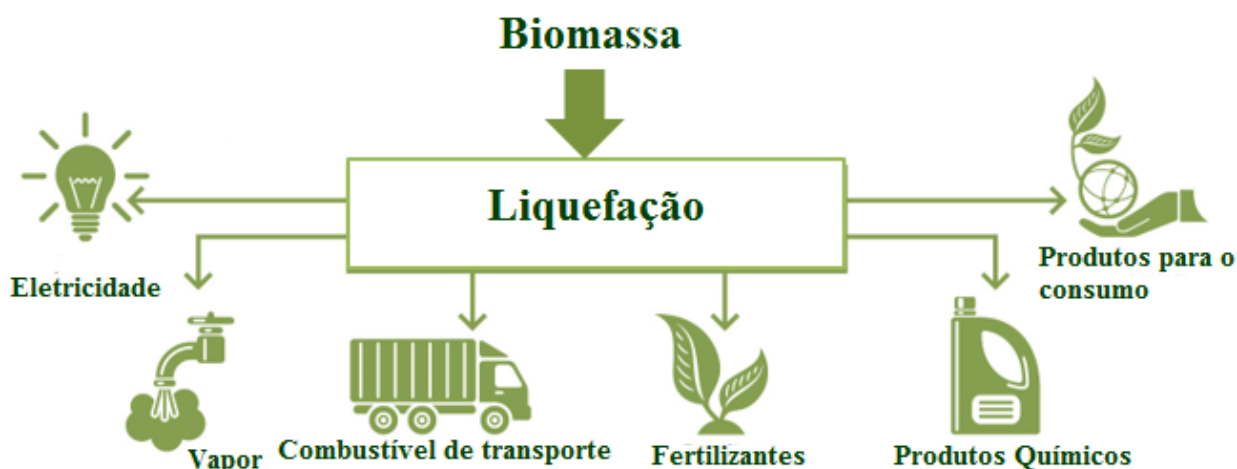


Figura 2.25 – Aplicações de produtos resultantes de biomassa (*adaptado de Bordado, 2015b*).

#### 2.4.4.1 Cortiça liquefeita: Preparação e Caracterização

Neste trabalho foi utilizada cortiça liquefeita, fornecida pelo grupo de investigação (IST-CERENA/CMP/SECIL), que integra alguns membros que desenvolveram o projeto QREN-COMPETE N° 30227 – ENERGREEN: Liquefação de biomassa para utilização como combustível em fornos de cimento e que resultou ainda na concessão da patente 107942PT. A unidade piloto encontra-se em fase de testes na fábrica de Pataias, tendo já sido utilizados diversos materiais neste processo, como seja a estilha de biomassa de resíduos de desmatação, resíduos de cortiça, etc.

Quimicamente a cortiça é constituída por polissacarídeos, tais como, lenhina, suberina e extrativos (20, 22, 40 e 15 %, respetivamente).

##### 2.4.4.1.1 Procedimento da liquefação

Tal como descrito por *Mateus et al.*, (2016), o pó da cortiça utilizada neste processo foi obtido a partir da operação de retificação de rolhas. A rolha de cortiça foi triturada e seca num forno regulado a 120 °C, até não se observar a mudança de peso. Num reator de vidro foi feita a mistura dos solventes<sup>3</sup>, 660 g de 2-etil-hexanol, 220 g de di-etilenoglicol e 33 g do catalisador ácido *p*-tolueno sulfónico com 220 g de pó da cortiça. A mistura foi aquecida (com agitação) a 160 °C, durante 90 minutos e após a reação de liquefação, deixou-se o reator arrefecer à temperatura ambiente. A conversão da reação foi avaliada por gravimetria com base no teor de resíduos (matéria-prima que não reagiu). O produto da reação foi diluído com acetona, filtrado e lavado com acetona e/ou metanol. O filtrado foi evaporado à pressão reduzida, num evaporador rotativo, à temperatura de 40-50 °C, recuperando o bio-óleo para posterior extração com água e análise. Posteriormente, o resíduo sólido obtido foi seco num forno a 120 °C, até não se observar a mudança de peso (*Mateus et al.*, 2016).

---

<sup>3</sup> Todos os reagentes utilizados foram da marca *Sigma Aldrich*.

Na *Figura 2.26*, encontra-se a representação esquemática do procedimento da liquefação da cortiça, bem como a refinação dos produtos da reação.

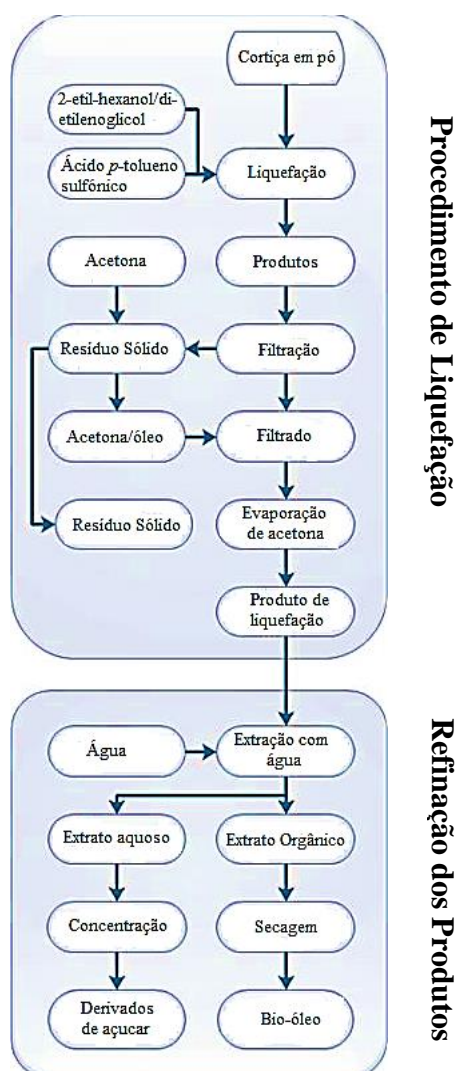


Figura 2.26 – Procedimento da liquefação de cortiça e a refinação dos produtos da reação (*Mateus et al., 2016*).

O rendimento de liquefação foi calculado de acordo com a equação seguinte:

$$\text{Rendimento de liquefação} = \left(1 - \frac{M_r}{M_i}\right) \times 100 \quad 2.4$$

Onde,  $M_r$  é a massa produto da liquefação e  $M_i$  é a massa inicial da cortiça.

#### 2.4.4.1.2 Caraterização dos produtos da liquefação da cortiça

Recorreu-se à análise FT-IR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) para caraterizar cada extrato, bem como, o produto bruto da reação e a matéria-prima de partida, com o intuito de identificar os grupos funcionais dos produtos obtidos, conforme apresentado na *Figura 2.27*.

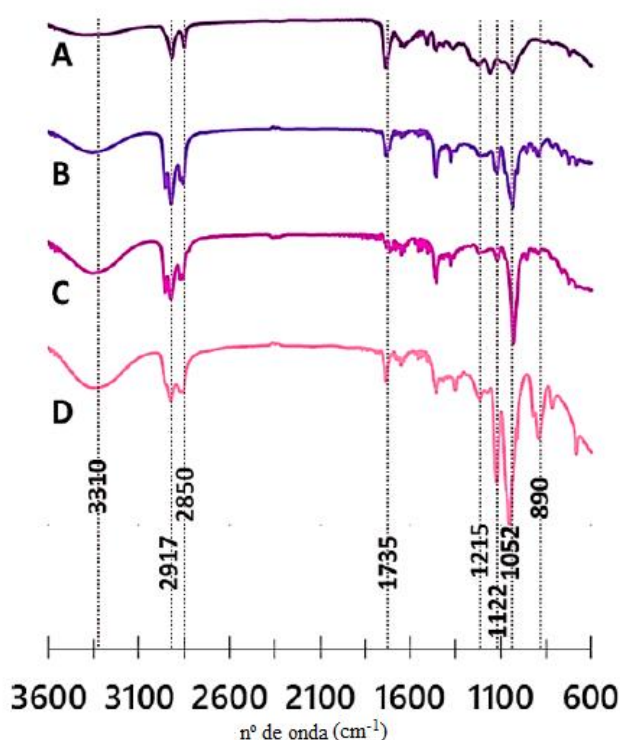


Figura 2.27 – Espetro FTIR de produtos de liquefação e extratos: A – Cortiça; B – cortiça liquefeita; C – extrato orgânico e extratos aquoso (Mateus *et al.*, 2016).

Da análise dos espetros, verifica-se uma forte vibração da ligação HO<sup>-</sup> que ocorre na zona entre 3500-3000 cm<sup>-1</sup> e as duas vibrações C-H em 2917 e 2850 cm<sup>-1</sup>. Claramente, no extrato aquoso (*Figura 2.27 D*) a banda 3310 cm<sup>-1</sup> corresponde ao *stretching dos HO<sup>-</sup>* é muito mais intenso do que nos outros espetros, indicando que esta fração tem uma concentração mais elevada dos grupos HO<sup>-</sup>. Esta observação confirma a presença de moléculas com diversos grupos funcionais, como esperado, uma vez que este extrato é um polar, contendo assim mais grupos hidroxilo. A banda a 1735 cm<sup>-1</sup> é caraterística de

grupos éster, devido à extensão da vibração C=O, que indica a ocorrência de reações de esterificação entre solventes e compostos de cortiça ou derivados (*Mateus et al., 2016*).

Foram verificados, vários picos intensos na região de impressões digitais dos hidratos de carbono (683-1215  $\text{cm}^{-1}$ ) da faixa espectral do infravermelho. Como esperado, esses picos são mais intensos no extrato aquoso, uma vez que os hidratos de carbono estavam mais concentrados na amostra. A banda de absorção relacionada com a vibração da ligação C-OH derivado da cadeia lateral  $\text{CH}_2\text{OH}$ , em 1215  $\text{cm}^{-1}$ , o que é bastante comum em unidades de D-glucose. Além disso, a extensão da ligação do anel assimétrico para fora-do-plano, faz com que uma faixa equatorial de deformação da vibração C-H, ligação assimétrica resultante do C-H dos  $\alpha$  e  $\beta$ -piranoses, possa ser identificada a 890  $\text{cm}^{-1}$ . Outra banda em 1122  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída como característica da ligação C-O-C de éteres cíclicos, que também é bastante comum em hidratos de carbono, em particular, das piranoses. A banda bem definida em 1052  $\text{cm}^{-1}$ , típica dos hidratos de carbono, foi designado como característica das ligações C-O-C (*Mateus et al., 2016*).



### 3. TRABALHO EXPERIMENTAL

#### 3.1 PLANEAMENTO DAS ATIVIDADES A REALIZAR NO LTQ/ISEL

Realização de ensaios da produção de gás de síntese no protótipo laboratorial:

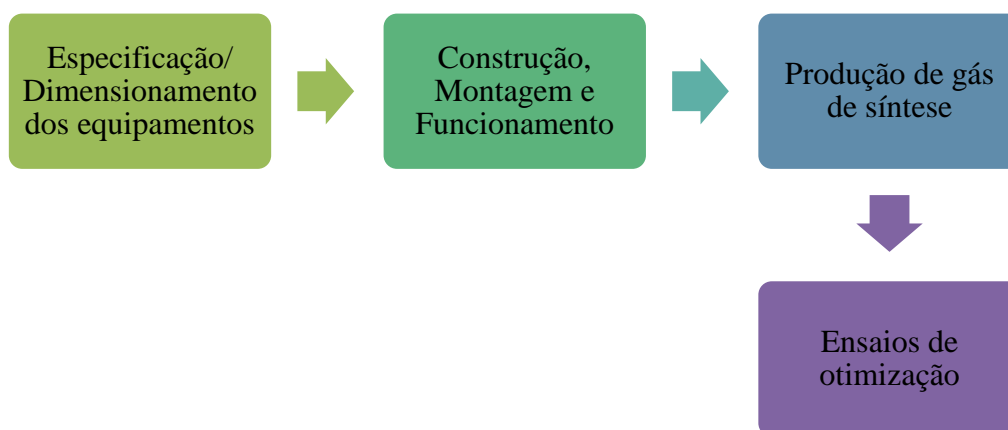


Figura 3.1 – Planeamento sequencial das atividades a desenvolver neste trabalho experimental.

O presente trabalho experimental consistiu na produção de gás de síntese num só passo, através da eletrólise da água, sendo estudados diversos parâmetros que influenciam o caudal e a composição de gás de síntese. Este conteúdo encontra-se nos capítulos seguintes. Como já foi dito anteriormente, o próximo passo do projeto será alimentar um reator com o gás de síntese proveniente da eletrólise da água, para a produção de metanol, entre outros combustíveis sintéticos.

#### 3.2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Após uma intensa pesquisa bibliográfica sobre os temas em causa, procederam-se as várias etapas de seleção da solução de eletrólito, para a produção de gás de síntese. Neste

trabalho experimental, será utilizado cortiça liquefeita como fonte de carbono, necessária para obtenção de CO e CO<sub>2</sub>. O grande desafio deste trabalho experimental foi aumentar a condutividade da cortiça liquefeita, uma vez que, esta apresenta uma condutividade significativamente baixa (0,702 mS/cm), quando comparado com a condutividade da solução de referência para o processo da eletrólise alcalina da água (a solução de hidróxido de sódio 0,4 M com condutividade de 70 mS/cm).

Pretendeu-se identificar eletrólitos com elevada condutividade elétricas e não corrosivas, estudar a influência de temperatura, pressão, a concentração do eletrólito, bem como a concentração de liquefeito a adicionar ao banho de eletrólito e a tensão aplicada ao eletrolisador.

O trabalho foi levado a cabo num protótipo laboratorial de 100 W, disponibilizado pela *GySF* e contou-se também com a infraestrutura do Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Foi efetuada uma série de ensaios, sendo estes divididos em duas fases:

Tabela 3.1 – As fases de desenvolvimento do trabalho experimental.

Fase	Eletrolisador	Caraterísticas	Experimento
Reator a céu aberto	Eléttrodo de aço	Eléttrodo de aço de área igual a 25 cm <sup>2</sup> ;	Testes básicos da eletrólise (uma célula eletrolítica)
	Eléttrodo de rede de níquel	Eléttrodo de aço de área igual a 20 cm <sup>2</sup> ;	Testes básicos da eletrólise (uma célula eletrolítica)
Protótipo laboratorial	Eletrolisador A	4 eléttrodo de aço (3 células) com 25 cm <sup>2</sup> de área cada um;	Testes preliminares da produção de gás de síntese; determinação de caudal e composição de gás.
	Eletrolisador B	7 eléttrodo de aço (6 células) com área igual a 20 cm <sup>2</sup> cada eléttrodo	Produção de gás de síntese; determinação de caudal e composição; estudo da influência da temperatura
	Eletrolisador C	7 eléttrodo (2 de aço e 5 da rede de níquel) com área igual a 20cm <sup>2</sup> cada eléttrodo	Produção de gás de síntese; determinação de caudal, composição e, otimização do processo.
	Eletrolisador D	9 eléttrodo de aço (8 células) com área igual a 20 cm <sup>2</sup> cada eléttrodo	Produção de gás de síntese; determinação de caudal, Composição e otimização do processo.

### 3.3 REAGENTES

Para a realização deste trabalho experimental foram utilizados como reagentes, pastilhas brancas de hidróxido de sódio PA, de massa molar 40,00 g/mol e da marca *VWR Chemicals Prolabo*; pó branco de carbonato de sódio de massa molecular 105,99 g/mol e da marca *VWR Chemicals Prolabo*; Ácido Sulfúrico (96 %), de massa molar 98,08 g/mol da marca *Labsolve*; líquido iónico BMIM.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, de massa molar 226,02 g/mol e da marca *Sigma Aldrich* e ainda a cortiça liquefeita.

### 3.4 MATERIAL E EQUIPAMENTO

Para aferir as massas de hidróxido de sódio, carbonatos de sódio, entre outros reagentes sólidos, utilizou-se a Balança técnica da marca *RADWAG*, com precisão de 0,01 g;

Para medir o pH da solução de eletrólito foi utilizado um medidor de pH portátil da marca *HANNA® Instruments*. De igual modo, para medir a condutividade da solução de eletrólito foi utilizado um condutivímetro da marca *Crison GLP32*. Foi igualmente utilizada uma balança decimal, de erro igual a 0,1 g e da marca *Mettler Toledo PB 3002*.

Para fins de aquecimento e agitação, uma placa de aquecimento com agitação magnética da marca *J. P. Selecta Agimatic-N*. Recorreu-se a banho termostático da marca *Gant*, para garantir que os ensaios a “céu aberto” foram realizados à temperatura pretendida. E ainda, para medições de temperatura de ensaio, foi utilizado um termopar portátil da marca *Digital Thermometer*.

A produção de gás de síntese através da eletrólise da água foi realizada num protótipo laboratorial<sup>4</sup> (ver *figura 3.2*) constituído essencialmente por: um tanque cilíndrico de alimentação da solução de eletrólito; depósito cilíndrico para o armazenamento da solução de eletrólito; depósito cilíndrico com enchimento em peneiros moleculares, com

---

<sup>4</sup> O protótipo foi dimensionado para operar a pressões, em torno da pressão atmosférica.

o objetivo de eliminar a humidade existente no gás produzido e um eletrolisador igualmente cilíndrico, onde ocorrem as diversas reações eletroquímicas, dando origem ao gás pretendido.



Figura 3.2 – Protótipo laboratorial de potência de 100 W.

Para poder dimensionar um protótipo, um dos parâmetros limitantes é a potência disponibilizada. Para atender à produção de gás de síntese, estima-se uma energia necessária de aproximadamente 100W. Recorreu-se a uma fonte de alimentação externa (da marca *W.E.R DC Power Supply PS-305D*), onde os terminais elétricos são ligados aos parafusos dos elétrodos permitindo leituras de intensidade de corrente até cerca de 5 A e tensões aplicadas até cerca de 32 V. Alternativamente, pode usar-se a eletricidade proveniente de fontes de energia sustentáveis, tais como, a energia solar (painéis fotovoltaicos) e/ou eólica.

Foram usados elétrodos de aço em forma de disco, com dois orifícios cada, criando dois canais de circulação do eletrólito, um dos canais está ligado à entrada do eletrolisador e o outro à saída do mesmo, permitindo arrastar os gases obtidos no processo de eletrólise, como pode visualizar na *Figura 3.3*.



Figura 3.3 – Eléttodos de aço usados, neste trabalho experimental.

E ainda, eléctrodos da rede de níquel também em forma de disco, de área 20 cm<sup>2</sup> cada eléctrodo, ver a *Figura 3.4*.

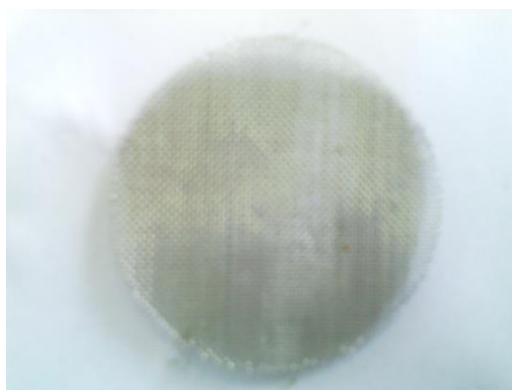
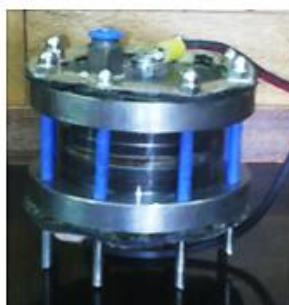


Figura 3.4 – Eléttodos da rede de níquel.

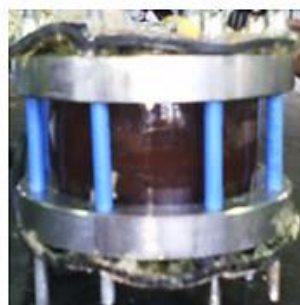
Como já foi referido anteriormente neste trabalho, foram utilizados quatro eletrolisadores diferentes (A, B, C e D), alternativamente.



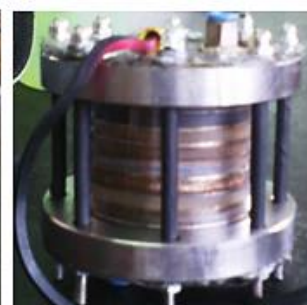
Eletrolisador A



Eletrolisador B



Eletrolisador C



Eletrolisador D

Figura 3.5 – Os diferentes eletrolisadores usados neste trabalho experimental.

**Eletrolisador A** é um depósito cilíndrico, de diâmetro 7,6 cm e altura 5,7 cm, cujo material é teflon, para suportar mais facilmente as tensões exercidas; o interior do eletrolisador é composto por quatro elétrodos de aço em forma de disco, de diâmetro 5,6 cm, altura 0,2 cm. Os elétrodos foram dispostos paralelamente uns aos outros com um espaçamento de 0,4 cm entre os mesmos. Os pares de elétrodos foram colocados separadamente com o principal objetivo de facilitar a dispersão das bolhas dos gases produzidos.

**Eletrolisador B** é um depósito cilíndrico, de diâmetro 7,6 cm e altura 5,7 cm, cuja flanges são de aço (que funcionam como elétrodos, um como cátodo e o outro como ânodo) para suportar mais facilmente a tensão e a pressão aplicada; O interior do eletrolisador é composto por sete elétrodos de aço (no total), em forma de disco, de diâmetro 5 cm, altura 0,2 cm e distância entre os elétrodos de aproximadamente 0,4 cm (constituindo assim 6 células).

**Eletrolisador C** é um depósito cilíndrico, de diâmetro 7,6 cm e altura 5,7 cm, cuja flanges são também de aço (que funcionam como elétrodos, um como cátodo e o outro como ânodo) e ainda contem cinco elétrodos de rede de níquel (constituindo sete elétrodos no total, 6 células), ambos em forma de disco, de diâmetro 5 cm, altura de 0,2 cm e distância entre os elétrodos de aproximadamente 0,4 cm.

**Eletrolisador D** é um depósito cilíndrico, de diâmetro 7,6 cm e altura 5,7 cm, cuja flanges são de aço (que funcionam como elétrodos, um como cátodo e o outro como ânodo) para suportar mais facilmente as tensões exercidas; O interior do eletrolisador é composto por nove elétrodos de aço no total, em forma de disco, de diâmetro 5 cm, altura 0,2 cm e distância entre os elétrodos de aproximadamente 0,4 cm (constituindo assim 8 células).

O protótipo possui também os sistemas de aperto e ligação metálica (por um parafuso) ao exterior, para permitir a ligação dos terminais elétricos. A solução de eletrólito é armazenada no tanque, de seguida é transferida para o depósito no qual o eletrólito circula. Este depósito foi construído em acrílico para possibilitar a visualização interna do nível do líquido no depósito. O eletrólito é conduzido para o exterior por meio de

tubagens de poliuretano, de 4 e 2 mm de diâmetro interno e da marca *Festo e Legris*, respetivamente.

O protótipo contém ainda, um sistema de tubagens, cotovelos, adaptadores, torneiras e tubagem em forma de T (*Tee*), o que permite configurar o circuito do eletrólito. Assim, à saída do tanque de alimentação encontra-se acoplada uma torneira, que permite alimentar e transferir a solução de eletrólito ao depósito, a partir da qual o eletrólito circula. À entrada do depósito encontra-se um T, que por um lado serve para alimentação do mesmo, por outro lado, permite a ligação à bomba, que por sua vez alimenta o eletrolisador, permitindo o vazamento do depósito quando se torna necessária a substituição do tipo ou da concentração do eletrólito entre os diversos ensaios experimentais. Entre a bomba e o eletrolisador também existe um T, que por um lado permite alimentar o eletrolisador e, por outro está ligada a uma torneira que permite fazer a purga do processo.

Na parte superior do eletrolisador foi instalado um sensor de temperatura, e, no circuito de gás, um medidor de pressão (manómetro). À jusante do eletrolisador encontra-se uma tubagem que irá ligar a um sistema de medida do caudal de gases produzido (copo de vidro com uma proveta graduada invertida no interior e um cronómetro da marca *Hanhart*) ou, em alternativa, aos analisadores de gases: o analisador ORSAT (é um dos mais simples analisadores de gases, é utilizado para determinar a composição de uma mistura gasosa, normalmente é constituída por dióxido de carbono, oxigénio e monóxido de carbono) ou ainda, ligar-se aos analisadores portáteis, destes gases, ambos da marca *KELISAIKE* e ainda, o analisador de metano, da marca *Exibd I*.



Na *Figura 3.6*, encontra-se a representação esquemática de protótipo utilizado neste trabalho experimental e na *Figura A.1*, em anexo, está a imagem do protótipo laboratorial, após as alterações introduzidas no processo.

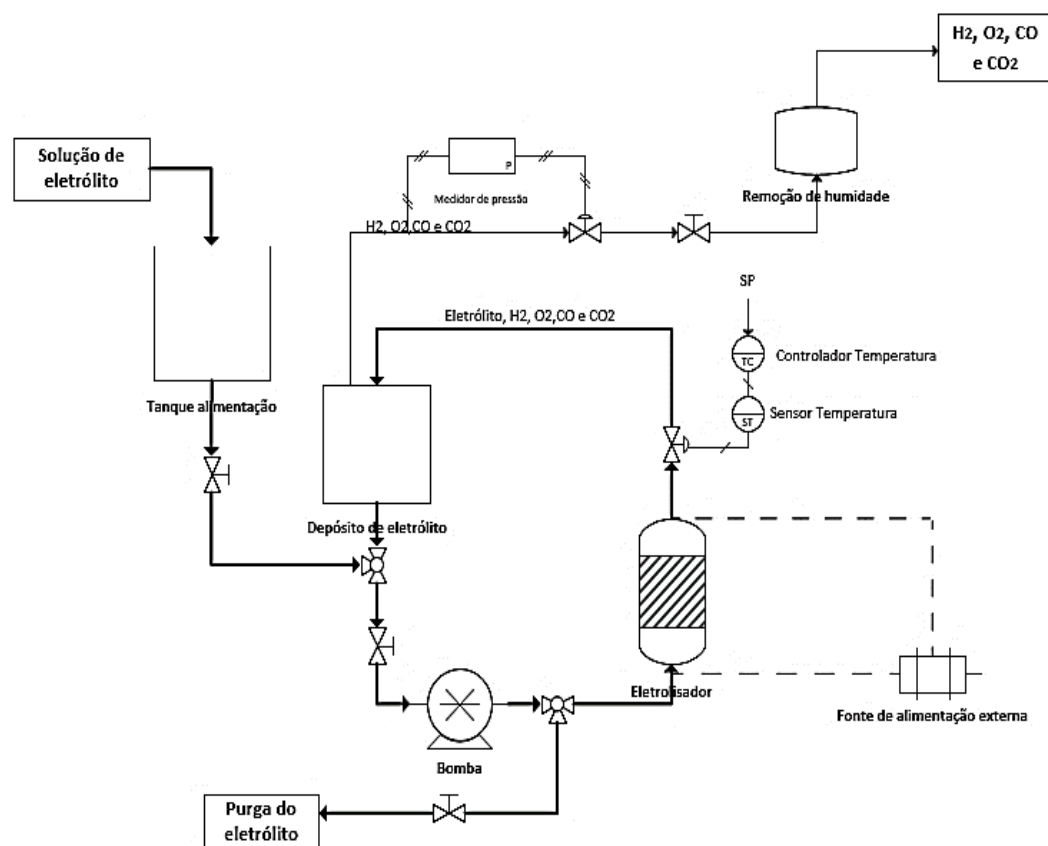


Figura 3.6 – Representação esquemática do processo de produção de gás de síntese, no protótipo laboratorial de 100 W.



### **3.5 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL**

Numa primeira fase foram preparadas diversas soluções eletrolíticas, tais como: a solução de hidróxido de sódio 0,4 M, o eletrólito de referência; a solução de ácido sulfúrico 0,5 M; a solução alcalina de carbonato de sódio a diferentes concentrações 0,5, 0,7 e 0,9 M e ainda, exploração de novos eletrólitos, tais como, os líquidos iónicos.

#### **3.5.1 PREPARAÇÃO DE VÁRIAS SOLUÇÕES DE ELETRÓLITO**

##### **PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,4 M**

Pesou-se 1,60 g de hidróxido de sódio, transferiu-se a massa para um balão de 100 mL e aferiu-se com água destilada até ao traço.

##### **PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO 0,5 M**

Para preparar a solução de ácido sulfúrico 0,5 M, adicionou-se 2,7 mL de ácido sulfúrico comercial a 96% em uma pequena quantidade de água desionizada num balão de 100 mL e depois aferiu-se o balão com água até ao traço.

##### **PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CARBONATO DE SÓDIO**

Para preparar uma solução de carbonato de sódio 0,5 M, dissolveu-se 5,30 g de carbonato de sódio em 100 mL de água destilada. De seguida dissolveu-se 7,42 g de carbonato de sódio em 100 mL de água desionizada, originando a solução 0,7 M. Por fim, para preparar a solução de carbonato de sódio 0,9 M, dissolveu-se 9,54 g de carbonato de sódio em 100 mL de água destilada.

##### **PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO LÍQUIDO IÓNICO DE TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (BMI.BF<sub>4</sub>) 1M**

Para preparar a solução 1,0 M do líquido iónico, (BMI.BF<sub>4</sub>), adicionou-se com uma pipeta, 46,7 mL BMI.BF<sub>4</sub><sup>-</sup> comercial a 98 % numa pequena quantidade de água desionizada num balão de 250 mL e depois aferiu-se o balão com água até ao traço.

A partir de cada uma dessas soluções, preparou-se uma nova solução com cerca de 10 % liquefeito de cortiça (ver a *Figura 3.7*), obtendo uma nova solução de eletrólito, sendo a concentração de liquefeito um dos parâmetros a otimizar.



Figura 3.7 – Cortiça liquefeita.

Ao longo da realização deste trabalho também foram utilizados alguns materiais de vidro, como balões volumétricos de 50, 100, 200 e 250 mL, copos de precipitação de 50, 100, 150 e 500 mL, funis de vidro, entre outros.

### 3.5.2 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE E DO pH

Para determinar a condutividade, em primeiro lugar, foi feita a calibração do equipamento, que se encontra ilustrado na *Figura 3.8*, mergulhou-se os elétrodos na solução padrão de calibração, de condutividade 1,413 mS/cm contida num pequeno frasco e lavou-se os elétrodos com água destilada. De seguida, mergulhou-se numa outra solução padrão de condutividade 12,88 mS/cm, requerida pelo próprio equipamento. Por fim, lavaram-se novamente os elétrodos com água destilada, e secaram-se com um papel absorvente.

Posteriormente, procedeu-se a medição da condutividade de cada uma das soluções preparadas anteriormente. É necessário fazer sempre a manutenção do equipamento, por isso, lavou-se os elétrodos com água destilada e secá-los com uma toalha de papel, no fim de cada ensaio.



Figura 3.8 – Condutivímetro da marca *Crison*.

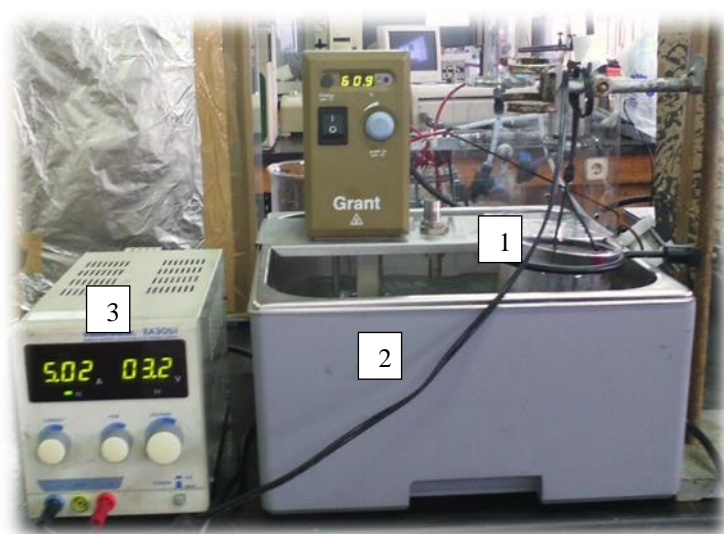
Para medir o pH das soluções eletrolíticas foi utilizado um medidor de pH portátil da marca *HANNA® Instruments*. Antes de utilizá-lo, assegurou-se que o instrumento estava calibrado, fazendo teste como uma solução com pH conhecido. Posteriormente, mergulhou-se a sonda na amostra a analisar e agitou-se, cuidadosamente. O valor de pH é indicado automaticamente. Registou-se o valor e enxaguou-se com água e, limpou-se com um papel absorvente. Foram efetuadas medições de amostras diferentes, por isso enxaguou-se bem a extremidade da sonda com água destilada para eliminar a contaminação cruzada e ainda, com a mostra a analisar.

### 3.5.3 PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

#### 3.5.3.1 REATOR A CÉU ABERTO: testes básicos de funcionamento da eletrólise

Para além de possuir elevada condutividade, um excelente eletrólito também tem de produzir maior corrente elétrica, quando a ela é aplicada uma tensão. Este teste tem como principal objetivo avaliar o desempenho de cada uma das soluções de eletrólito.

Em primeiro lugar, ligou-se o banho termostático (com o *setpoint* pretendido) e introduziu-se o copo de precipitação mais a solução de eletrólito a analisar no banho, de acordo com a *Figura 3.9*, em que o copo funcionou como reator. De seguida, mergulharam-se os elétrodos na solução (estes elétrodos foram ligados a uma fonte de alimentação). As reações ocorrem para cada temperatura pretendida e, ao se verificar a formação de bolhas, significa que ocorre a dissociação da molécula de água e ainda a formação de CO e CO<sub>2</sub> quando se trata de solução com liquefeito. Deixou-se o sistema estabilizar à temperatura desejada e pressão atmosférica e a uma tensão de 4 V, durante 15 min. Depois procedeu-se à leitura da intensidade de corrente, de acordo com a tensão aplicada (em intervalos de 0,2 V até atingir a intensidade de corrente máxima).



**Legenda:**

- 1 - Reator + Eletrólito + Elétrodos mergulhados;
- 2 - Banho termostático;
- 3 - Fonte de alimentação.

Figura 3.9 – Funcionamento do reator em circuito aberto.

De modo a garantir que o processo se iniciava sempre à temperatura pretendida, foi utilizado um banho termoeletrizado da marca *Grant* e para medições de temperatura no final de cada ensaio foi utilizado um termopar portátil da marca *Digital Thermometer*.

### 3.5.3.2 Protótipo laboratorial de 100W

Para proceder à otimização do processo de produção de gás de síntese, foram realizados diversos ensaios onde se variaram diversos parâmetros, como é o caso da natureza do eletrólito, da concentração do eletrólito, da tensão aplicada ao eletrolisador (1 – 32 V) e da temperatura de ensaio (60-80 °C). Uma vez que são muitos parâmetros, iniciou-se por variar um parâmetro de cada vez, mantendo os restantes constantes. Assim, é possível conhecer o comportamento do sistema e as influências dos parâmetros em estudo, no caudal e na composição de gás produzido, que são as principais saídas do processo.

Desta forma e, de um modo genérico (para todos os ensaios), introduziram-se os elétrodos de aço (de área igual a 25 cm<sup>2</sup>) no **eletrolisador A**. De seguida, introduziu-se o eletrólito, cuja solução foi previamente preparada e estabilizada à temperatura inicial do ensaio (medindo-se o pH e a condutividade da mesma). Posteriormente, abriu-se as torneiras de admissão do eletrólito ao eletrolisador e encheu-se este último.

De seguida, ligou-se os terminais da fonte de alimentação aos elétrodos e iniciou-se o processo de eletrólise. Todos os ensaios foram conduzidos durante cerca de 2 h, recolhendo medidas de intensidade de corrente ao longo do tempo. Os gases formados no eletrolisador empurram a solução de eletrólito para o depósito, permitindo assim a recirculação do eletrólito. Recorreu-se à uma bomba para facilitar a recirculação do eletrólito. Depois mediu-se o caudal e a composição de gás produzido. Por fim, desligou-se o sistema e mediu-se a temperatura final, bem como o pH e a condutividade finais, do eletrólito. Lavou-se o eletrolisador, várias vezes, com água destilada e ainda, com a solução de eletrólito puro e deixou-se os elétrodos de aço em processo de secagem.

Procedeu-se da mesma forma para cada um dos ensaios experimentais, visto que se trata de um processo cíclico.

#### **3.5.3.2.1 Determinação do Caudal**

O caudal foi medido através do recurso a um sistema de medição de caudal, onde se mede o tempo que a água, no interior de uma proveta graduada invertida (ver *Figura A.1*), demora a atingir 10 ou 20 mL (consoante a efluência do caudal seja menor ou maior). Para cada recolha, foram medidas três vezes o caudal com resultados concordantes, posteriormente feita a respetiva média aritmética.

#### **3.5.3.2.2 Determinação da composição de gás produzido**

##### **3.5.3.2.2.1 Analisador ORSAT**

Trata-se de um método volumétrico envolvendo uma absorção seletiva. Normalmente é utilizado para detetar monóxido de carbono, dióxido de carbono e oxigénio. O processo de determinação da composição de cada constituinte gasoso, em base seca, é levado a cabo pela passagem de gás a analisar através de uma série de soluções de absorção em contato com pipetas borbulhadoras, onde cada constituinte gasoso é seletivamente removido (*Guerra, 2015*). Na *Figura 3.10*, encontra-se esquematizado o analisador ORSAT, da marca *Apex Instruments, Inc.*, utilizado na análise dos gases em estudo.

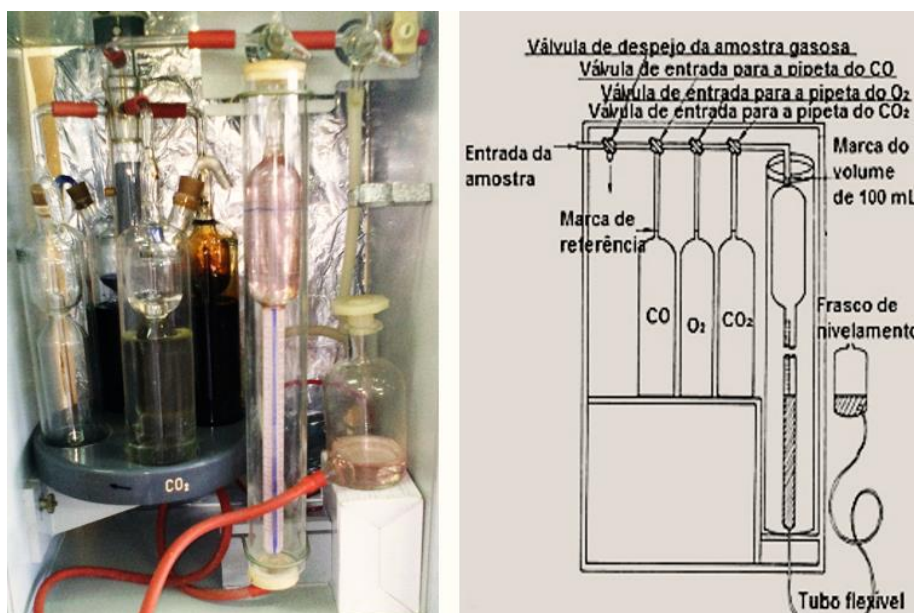


Figura 3.10 - Esquema do analisador ORSAT (*Energética*, 2012).

A preparação das soluções de absorção dos diversos constituintes gasosos requer o uso de diversos reagentes (não mencionados anteriormente) específicos. Em anexo, A1, encontra-se o procedimento de preparação das soluções de absorção.

Purgou-se as tubagens com o gás a analisar; de seguida, introduziu-se a amostra de gás na bureta, tendo o mesmo sido expelido (três vezes); introduziu-se a amostra de gás na bureta, colocando o frasco ao nível no suporte superior; leu-se o valor e fez-se a diferença para os 100 mL, obtendo assim a quantidade de amostra em mililitros a ser analisada (o volume ronda os 62,4 mL); fechou-se a bureta de admissão da amostra e direcionou-se a torneira para a pipeta de CO<sub>2</sub>.<sup>5</sup> Rodou-se o suporte das pipetas até a abertura da pipeta do CO<sub>2</sub> e alimentou-se a amostra à pipeta de CO<sub>2</sub>. Posteriormente, devolveu-se a amostra à bureta e voltou-se a alimentá-la, pelo menos, três vezes (é obrigatório ver e verificar o borbulhamento da amostra na solução da pipeta de CO<sub>2</sub>). Depois, de devolver o volume exato de amostra lida anteriormente, cerca de 12,6 mL, rodou-se o suporte, fechando a admissão da pipeta de CO<sub>2</sub> e colocou-se o frasco de nível no suporte superior (nível inicial quando a amostra foi introduzida pela primeira vez); depois abriu-se a válvula de admissão de CO<sub>2</sub> e a elevação do líquido na bureta corresponde ao volume de amostra absorvido pela solução na pipeta de CO<sub>2</sub>. Repetir o procedimento realizado para o CO<sub>2</sub>,

<sup>5</sup> Jamais mexer nestas duas torneiras até ao fim da análise;



para a pipeta de  $O_2$  e posteriormente para a de  $CO$ . Por fim, abrir as válvulas para o exterior expelindo todo o excesso da amostra da bureta.

Tratando-se de um sistema de vasos comunicantes, durante todo o procedimento, as introduções de amostras à bureta são feitas pelo abaixamento, até aos níveis negativos, do frasco de nível. Pelo contrário todas as exclusões de amostra da bureta são feitas pela elevação, até níveis superiores ao nível máximo da bureta, do frasco de nível.

### 3.5.3.2.2 Analisadores portáteis

Os analisadores de oxigénio e dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano, utilizados neste trabalho são instrumentos capazes de detetar a composição de gás que sai do eletrolisador, com uma resposta rápida e precisão elevada. Devido, o baixo fluxo dos gases, estes foram recolhidos em sacos ou em ampolas destinados para esse fim e de seguida, procedeu-se à análise dos gases. Posteriormente, foram efetuadas análises de composição dos gases produzidos, nos analisadores portáteis (um analisador de Oxigénio e/ou dióxido de carbono e analisador de Monóxido de carbono, ambos da marca *KELISAIKE*, e ainda, o analisador de metano (da marca *Exibd I*).

Na *Figura 3.11*, estão apresentados os analisadores portáteis usados neste trabalho experimental.



Figura 3.11 – Analisadores portáteis usados para medir as composições de  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $O_2$ , respetivamente.



Terminados os testes no eletrolisador A, procedeu à substituição deste pelos outros eletrolisadores usados. A principal diferença entre estes eletrolisadores reside principalmente, do material de que é feito e, nos tipos e a área dos elétrodo utilizados.

Sendo este processo um processo cíclico, para cada ensaio experimental, todo o procedimento é efetuado praticamente da mesma forma, independentemente do eletrolisador utilizado.

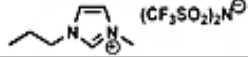
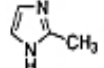
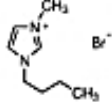

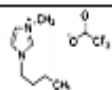
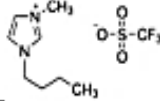
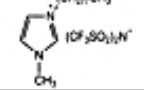
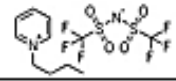
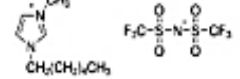
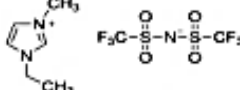
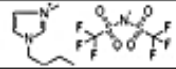
### **3.5.4 EXPLORAÇÃO DE NOVOS ELETRÓLITOS: os líquidos iónicos**

Como solventes, os líquidos iónicos apresentam em relação aos solventes convencionais a vantagem de não terem pressão de vapor mensurável à temperatura ambiente, mesmo a temperaturas bastante elevadas, geralmente até se decomporem, o que por vezes não ocorre até  $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (*Bonhôte et al.*, 1996). No contexto da eletrólise da água, em particular, interessam as propriedades destes compostos como solventes, nomeadamente a solubilidade, a polaridade, a viscosidade e a gama de temperaturas em que podem ser utilizados.

Em primeiro lugar, foi analisada a solubilidade destes líquidos em água. Adicionou-se cerca de 1mL do LI em 20 mL de água contida num pequeno copo e, agitou-se. Para fazer uma maior homogeneização, recorreu-se ao auxílio de um agitador magnético e ainda, estudou-se a influência da temperatura na solubilidade dos líquidos iónicos em água. Procedeu-se do mesmo modo, para todos os líquidos apresentados na *Tabela 3.1*.

Para os líquidos iónicos solúveis em água, foram feitas medições do pH e da condutividade.

Tabela 3.1 – Caraterização dos líquidos iónicos utilizado neste trabalho (Sigma Aldrich, 2016).

	Nome	fórmula	M (g/mol)	densidade	Solubilidade em água	Estrutura
[C3mim][NTf <sub>2</sub> ]	1-Metil-3-propilimidazólio bis (trifluorometilsulfonil)imida	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	405,3		insolúvel	
	2-Metilimidazole	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	82,10	1,09 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	até 50mg/ml em água	
[Bmim][Br]	brometo de 1-butil-3- metilimidazólio	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub>	219,02	1,29 g/cm <sup>3</sup> a 25°C	solúvel	
[C4dmim][Br]	brometo de 3-Butil-1,2- dimetilimidazólio	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub>	233,00	1,2 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel	
[C4mim][TFA]	trifluoroacetato de 1-butil-3- metilimidazólio	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	252,23	1,1 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel	
[C4mim][OTf]	trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	288,29	1,262 g/mL a 20°C	solúvel	
[C8mim][NTf <sub>2</sub> ]	1-metil-3-octilimidazólio bis- (trifluorometilsulfonil)imida	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	475,46	1,43 g/cm <sup>3</sup> a 60°C	solúvel parcialmente	
[C4pyr][NTf <sub>2</sub> ]	1-Butilpiridina (trifluorometilsulfonil) imida	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	416,36	1,44 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel parcialmente	
[HMIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-hexil-3-metilimidazólio bis- (trifluorometilsulfonil) imida	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	447,42	1,38 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel parcialmente	
[C2mim][NTf <sub>2</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio bis (trifluorometilsulfonil) imida	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	391,31	1,50 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel parcialmente	
[C4mim][NTf <sub>2</sub> ]	1-butil-3-metilimidazólio bis- (trifluorometilsulfonil) imida	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	419,36	1,449 g/cm <sup>3</sup> a 25°C	solúvel parcialmente	

### 3.5.5 TÉCNICA DE CARATERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO

#### 3.5.5.1 Determinação da massa volúmica

Como se sabe, a massa volúmica é a propriedade que relaciona a massa com o volume que uma dada substância ocupa. Para a determinação da massa volúmica do eletrólito, recorreu-se à picnometria, que é uma técnica laboratorial utilizada para determinar a massa volúmica e/ou a densidade dos líquidos. Podendo-se também ser utilizada para determinar a massa volúmica específica dos sólidos, desde que sejam dissolvidos, em água.

O cálculo do valor da massa volúmica de uma amostra líquida, recorrendo ao uso de um picnómetro de líquidos, é feita usando a expressão:

$$\rho = \frac{M-m}{V} \quad 3.1$$

Onde:

**m** – a massa do picnómetro vazio;

**M** – a massa do conjunto picnómetro cheio com o líquido problema;

**V** – volume do picnómetro.

Para encher um picnómetro deixou-se o líquido escorrer lentamente pela parede, de modo a evitar a formação de bolhas de ar e com o picnómetro completamente cheio, introduziu-se a tampa com o movimento vertical rápido para obrigar o líquido a entrar para o interior. Depois, usou-se um papel absorvente para acertar o líquido pelo traço de referência e secou-se bem o picnómetro, antes de coloca-lo na balança. Registou-se o valor obtido para a temperatura a que foi feita a medição. No final das pesagens verificou-se se a balança ficou devidamente limpa e desligada. Então despejou-se o picnómetro, lavou-se várias vezes com água, de seguida com acetona, até o material ficar sem vestígios da amostra. Por fim, colocou-se o picnómetro a secar e, voltou-se a enche-lo com novas amostras.

### 3.5.5.2 Análise FT-IR

A espectroscopia FTIR, *Fourier Transform InfraRed*, é o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado. O termo espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier deve-se ao facto de ser necessário recorrer-se às transformadas de Fourier (um processo matemático) para converter os dados recolhidos no espectro de radiação.

Em vez de um feixe de luz monocromático, esta técnica utiliza um feixe de luz composto, com diversos comprimentos de onda. Após a medição da absorvância, o feixe de luz é modificado, passando a conter uma combinação de comprimentos de onda diferente do feixe anterior, o qual origina um segundo conjunto de dados. Este processo é repetido várias vezes e, no final, os dados são recolhidos por um computador, o qual irá inferir, a partir dos dados referentes a cada conjunto de comprimentos de onda, a absorção para comprimento de onda. O feixe acima descrito é gerado começando-se com uma fonte de luminosa de largo espectro, que emite luz a todos os comprimentos de onda a serem medidos. A luz é incidida sobre um interferómetro – um conjunto de espelhos, um dos quais se move por ação de um motor; à medida que este espelho se move, cada comprimento de onda do feixe é periodicamente bloqueado e transmitido, devido à interferência de onda; diferentes comprimentos de onda são modulados a diferentes taxas, pelo que a cada momento, o feixe que sai do interferómetro possui um espectro diferente (*FT-IR, 2014*).

Como foi dito anteriormente, é necessário recorrer-se a processamento dos dados por computador para converter-se os dados recolhidos (absorção de luz para cada posição do espelho) no resultado desejado (absorção de luz para cada comprimento de onda). Este processamento é feito com recurso às transformadas de Fourier. A elevada sensibilidade e resolução, como a rapidez de registo apresentam-se como as grandes vantagens do FT-IR sendo as desvantagens lideradas pela complexidade dos instrumentos e seu elevado custo.

Para poderem ser analisadas por FT-IR, as amostras têm de ser preparadas de forma a se obter uma pastilha para colocar no aparelho, representado na *Figura 3.13*. A pastilha consiste numa mistura de uma matriz transparente à qual se junta a amostra. O pó alcalino utilizado foi o brometo de potássio, KBr, numa quantidade de 200 mg para 1 mg de amostra. Tendo em atenção que o KBr é muito higroscópico este foi mantido numa estufa evitando ao máximo o contacto com a humidade uma vez que, caso contrário, a pastilha ficaria opaca influenciando a análise de infravermelho (IV). Num almofariz moeu-se o KBr com cada amostra sólida, separadamente (previamente seca na estufa a 120 °C), a mistura foi homogeneizada e submetida a uma pressão de aproximadamente 8 tons, durante 5 minutos, numa prensa uniaxial, da marca *Graseby Specac*. Obtendo-se assim uma pastilha translúcida capaz de ser analisada por espectroscopia de IV. Em relação a amostra líquida, em primeiro lugar preparou-se a pastilha de KBr e depois adicionou-se uma gota da amostra.

As análises foram conduzidas num equipamento *NEXUS FT-IR*, apresentado na figura seguinte. Este foi utilizado sob as condições de obtenção de espectros na região de IV ( $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ) e o número de varrimento utilizado foi suficiente para aquisição de espectros com picos de absorção distintos para cada amostra estudada. A obtenção do espectro demora aproximadamente 10 minutos, enquanto a preparação da pastilha para análise levou próximo de 10 minutos, concluindo-se assim que cada análise FT-IR demora cerca de 20 minutos.

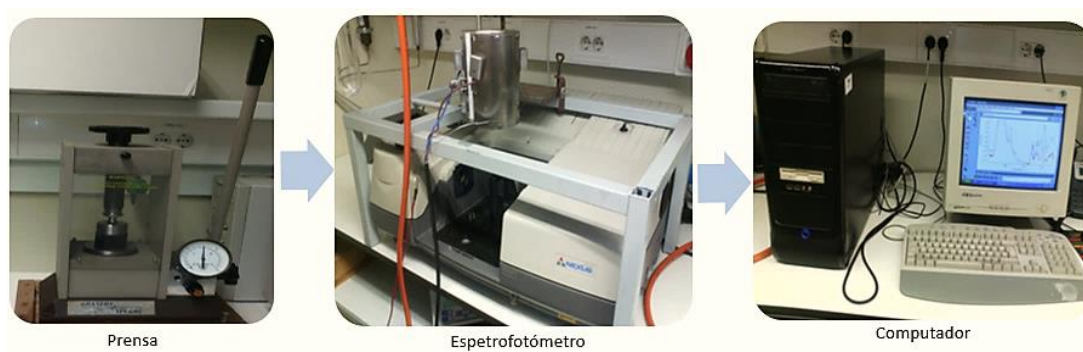


Figura 3.12 – Equipamentos utilizados na análise FT-IR.

Para comparar os espectros é necessário fazer a correção da linha de base, ou seja, a normalização.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RECOLHA DE DADOS

Na primeira etapa de seleção da melhor solução de eletrólito para o processo em questão, foram testadas inúmeras soluções de eletrólito (básicas e ácidas). Foram medidos o pH e a condutividade, no início e no fim, de cada ensaio ( $\text{pH}_i$ ,  $\text{pH}_f$  e  $k_i$ ,  $k_f$ , respetivamente). Assim na *Tabela 4.1*, encontram-se os resultados obtidos para cada eletrólito.

Tabela 4.1 – Registo dos valores do pH e condutividade de alguns eletrólitos utilizados, no início e no fim de cada ensaio, em reator a “céu aberto”.

	Eletrólito	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$	$k_i$ (mS/cm)	$k_f$ (mS/cm)
<b>Nº Ensaio</b>	Liquefeito puro	4,5		0,702	
1	NaOH 0,4M	13,2	13,3	69,7	60,2
	NaOH 0,4M + (10 % liq)	13,4	13,2	41,1	42,0
2	BMIM.BF <sub>4</sub> 1,0M	2,7	3,5	32,4	31,2
	BMI.BF <sub>4</sub> 1,0M + (10 % liq)	2,5	3,3	24,0	21,8
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	1,1	-	202,9	-
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M + (10 % liq)	1,3	0,7	153,6	167,2
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,9M	12,4	12,1	64,1	59,0
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7M	12,2	12,3	52,8	51,5
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,5M	12,0	11,8	42,1	41,4
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7M + (10 % liq)	11,8	11,2	40,2	37,5
8	NaOH 0,4M + (50 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7 M)	13,5	13,5	52,8	51,8
9	NaOH 0,4M + (30 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7 M)	13,6	13,5	68,8	67,9
10	NaOH 0,4M + (70 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7 M)	13,4	13,4	57,4	56,5
11	NaOH 0,4 M + (10% liq)	13,2	13,3	41,1	42,0
12	NaOH 0,6 M + (10% liq)	13,5	13,6	56,0	56,1
13	NaOH 0,8 M + (10% liq)	13,6	13,5	74,9	75,5
14	NaOH 1,0 M + (10% liq)	13,6	13,6	91,9	92,0
15	NaOH 1,2 M + (10% liq)	13,6	13,6	112,6	112,4
16	NaOH 1,4 M + (10% liq)	13,6	13,5	122,7	122,6
17	NaOH 1,6 M + (10% liq)	13,7	13,6	138,5	138,5
18	NaOH 1,2 M + (20 % liq)	13,5	13,5	81,2	66,7
19	NaOH 1,2 M + (15 % liq)	13,6	13,6	94,9	84,3
20	NaOH 1,2 M + (5 % liq)	13,7	13,7	162,9	145,0
21	NaOH 1,2M	13,8	13,8	184,2	170,4

Nesta fase, pretendeu-se identificar eletrólitos com condutividade elétrica, que ao serem misturados com o liquefeito (cerca de 10 %, v/v) consigam obter uma condutividade elétrica, igual ou superior ao da referência, cerca de 70 mS/cm (NaOH 0,4M).

Foi testado o líquido iónico, Bmim.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, que possui uma condutividade elétrica razoável, mas, quando misturado com o liquefeito, não se conseguiu assegurar a condutividade elétrica pretendida.

De acordo com a *Tabela 4.1*, a solução que apresenta condutividade mais elevada é o ácido sulfúrico 0,5M, cerca de 200 mS/cm. Mas, devido às propriedades corrosivas deste composto, o seu uso requer uma atenção especial. Antes de realizar ensaios no protótipo laboratorial, foram realizados ensaios em circuito aberto, para estudar o comportamento de cada um dos eletrólitos, quanto à corrosividade, formação da espuma e ainda, avaliar o desempenho do reator, em termos da produção da densidade corrente. No entanto, para além de ser solúvel em água e, condutor da corrente elétrica, um excelente eletrólito não deve ser corrosivo.

Para além do típico eletrólito alcalino (NaOH), foi também testado novas soluções alcalinas, como soluções de bicarbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a diferentes concentrações. Mas, o hidróxido de sódio 0,4M conduziu a melhores resultados. Optou-se, então, por aumentar a concentração da NaOH, adicionando uma pequena quantidade de liquefeito (cerca de 10 %, v/v) até que esse aumento, não afetasse significativamente a condutividade do meio. A melhor concentração obtida foi 1,2M, com uma condutividade igual a 184 mS/cm. Com essa solução foram preparadas novas soluções, adicionando diferentes concentrações de liquefeito 5, 10, 15 e 20 % (v/v), respetivamente. De seguida, foram realizados ensaios em circuito aberto e, foram medidos o pH e a condutividade no início e no fim de cada ensaio.

Pode-se verificar, ainda que, o valor do pH inicial e final de cada ensaio, não sofreu alterações significativas. Por outro lado, verificou-se uma ligeira perda de condutividade para algumas soluções (ensaio 1 a 17) e para os restantes ensaios a esta perda foi significativa.



É importante salientar que para cada nova solução de eletrólito preparadas, foram novamente medidos o pH e a condutividade.

#### **4.1.1 REATOR EM CÉU ABERTO: uma célula de aço, princípios básicos de funcionamento da eletrólise**

Os testes experimentais foram levados a cabo num copo de precipitação, usando dois elétrodos de aço de área igual a 25 cm<sup>2</sup> cada um, onde, a distância entre eles igual é a 0,4 cm, constituindo assim uma célula (*Figura 3.9*). Realizaram-se vinte e um ensaios (*Ensaio 1 a 21*) à pressão atmosférica, a temperatura igual a 60°C, com duração de 30 min cada um, onde os primeiros 15 min foi o tempo de estabilização do sistema. Os elétrodos encontram-se ligados à uma fonte externa de energia elétrica, a qual foi aplicada uma tensão de 4V e, deixou-se o sistema estabilizar. Posteriormente, procedeu-se à leitura da intensidade de corrente produzida, em função da tensão aplicada ao reator. Com dados resultados foram traçadas as curvas de polarização para cada uma das soluções. Estas estão de acordo com a lei de Ohm, que serão apresentados na sessão 4.2.

A realização destes ensaios permite verificar a corrosão dos elétrodos de aço, principalmente no ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação.

Procurou-se também entender, quais os fatores que influenciam a resistência elétrica no processo da eletrólise da água e, neste caso em particular.

Na *Tabela 4.2*, estão apresentados os dados obtidos, relativamente aos ensaios realizados com o hidróxido de sódio (0,4M), o líquido iónico Bmim.BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (1,0M) e, ácido sulfúrico (0,5M), sem e com a adição liquefeito (10%, v/v).

Nas *Tabela 4.3 a 4.7*, encontram-se os resultados obtidos usando os restantes eletrólitos apresentados na *Tabela 4.1*.

Tabela 4.2 – Registo dos valores da intensidade de corrente, para uma mesma tensão aplicada a diversas soluções de eletrólito.

V(V)	I (A) a 60 °C				
	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3
	NAOH 0,4 M	NAOH 0,4 M + (10 % liq)	BMI (1M)	BMI 1 M + (10% liq)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + (10% liq)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
0,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3
0,6	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5
0,8	0,0	0,0	0,2	0,0	0,8
1,0	0,0	0,0	0,2	0,0	1,0
1,2	0,0	0,0	0,3	0,0	1,3
1,4	0,0	0,0	0,3	0,0	1,5
1,6	0,0	0,0	0,4	0,0	1,9
1,8	0,2	0,1	0,5	0,1	2,1
2,0	0,6	0,2	0,5	0,1	2,4
2,2	1,2	0,4	0,7	0,2	2,8
2,4	1,7	0,8	0,9	0,2	3,2
2,6	2,3	1,2	1,0	0,4	3,5
2,8	3,0	1,4	1,2	0,5	3,6
3,0	3,6	1,7	1,5	0,6	4,3
3,2	4,2	2,1	1,7	0,8	4,5
3,4	5,0	2,5	1,9	0,8	5,0
3,6		3,0	2,1	1,1	
3,8		3,3	2,4	1,4	
4,0		3,7	2,7	1,6	
4,2		4,2	2,8	1,7	
4,4		4,6	3,2	1,9	
4,6		4,9	3,5	2,0	
4,8		5,0	3,9	2,3	
5,0			4,3	2,3	
5,2			4,6	2,5	
5,4			5,0	2,6	
5,6				2,7	
5,8				2,7	
6,0				2,9	
6,2				3,0	
6,4				3,3	
6,6				3,4	
6,8				3,5	
7,0				3,8	
7,2				4,0	
7,4				4,1	
7,6				4,2	
7,8				4,4	
8,0				4,6	
8,2				4,8	
8,4				5,0	
8,6				5,0	

Tabela 4.3 – Registo dos valores da intensidade de corrente, para uma mesma tensão aplicada a diversas soluções de eletrólito.

V(V)	I (A) a 60 °C			
	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,9 M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7 M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,5 M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7 M + (10% liq)
0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
0,2	0,0	0,0	0,00	0,00
0,4	0,0	0,0	0,00	0,00
0,6	0,0	0,0	0,00	0,00
0,8	0,0	0,0	0,00	0,00
1,0	0,0	0,0	0,00	0,00
1,2	0,0	0,0	0,00	0,00
1,4	0,0	0,0	0,00	0,00
1,6	0,0	0,0	0,00	0,00
1,8	0,0	0,0	0,04	0,01
2,0	0,0	0,1	0,11	0,05
2,2	0,1	0,1	0,16	0,12
2,4	0,1	0,3	0,30	0,23
2,6	0,1	0,5	0,42	0,32
2,8	0,2	0,6	0,46	0,44
3,0	0,2	0,8	0,55	0,57
3,2	0,2	0,9	0,62	0,78
3,4	0,3	1,1	0,83	0,87
3,6	0,3	1,6	0,87	1,06
3,8	0,4	1,7	0,96	1,25
4,0	0,4	2,0	1,14	1,34
4,2	0,5	2,2	1,33	1,50
4,4	0,6	2,5	1,56	1,68
4,6	0,7	2,5	1,68	1,82
4,8	0,8	2,6	1,77	1,99
5,0	0,9	3,1	2,02	2,09
5,2	1,1	3,4	2,18	2,26
5,4	1,5	3,7	2,38	2,34
5,6	1,8	3,9	2,47	2,44
5,8	1,9	4,2	3,07	2,53
6,0	2,2	4,3	3,28	2,70
6,2	2,3	4,6	3,37	2,88
6,4	2,4	4,8	3,78	3,13
6,6	2,6	5,0	3,99	3,25
6,8	3,2	5,3	4,04	3,53
7,0	3,6		4,41	3,68
7,2	3,8		4,68	3,85
7,4	4,1		4,99	4,08
7,6	4,5		5,11	4,41
7,8	5,2		5,25	4,82
8,0				5,02
8,2				5,25
8,4				
8,6				

Tabela 4.4 – Registo dos valores da intensidade de corrente, para uma mesma tensão aplicada para misturas de hidróxido de sódio e Carbonato de sódio.

V (V)	I (A) a 60 °C		
	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
	50% NaOH 0,4M + (50% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7M)	70% NaOH 0,4M + (30% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7M)	30% NaOH 0,4M + (70% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,7M)
0,0	0,00	0,00	0,00
0,2	0,00	0,00	0,00
0,4	0,00	0,00	0,00
0,6	0,00	0,00	0,00
0,8	0,00	0,00	0,00
1,0	0,00	0,00	0,00
1,2	0,00	0,00	0,00
1,4	0,00	0,00	0,00
1,6	0,00	0,00	0,01
1,8	0,07	0,05	0,07
2,0	0,25	0,14	0,18
2,2	0,43	0,23	0,30
2,4	0,60	0,38	0,46
2,6	0,86	0,52	0,63
2,8	1,06	0,68	0,80
3,0	1,25	0,85	0,94
3,2	1,42	0,95	0,98
3,4	1,68	1,21	1,22
3,6	1,87	1,40	1,43
3,8	2,04	1,61	1,66
4,0	2,24	1,93	1,86
4,2	2,55	2,12	2,04
4,4	2,75	2,31	2,19
4,6	2,97	2,80	2,51
4,8	3,25	3,11	2,79
5,0	3,41	3,46	3,02
5,2	3,68	3,62	3,28
5,4	3,90	4,02	3,55
5,6	4,26	4,39	3,82
5,8	4,57	5,00	4,09
6,0	4,69	5,28	4,17
6,2	4,83		4,34
6,4	4,88		4,52
6,6	5,05		4,68
6,8	5,28		4,99
7,0			5,27

Tabela 4.5 – Registo valores da tensão aplicada versus da intensidade de corrente produzida, para diferentes concentrações de NaOH (x M) misturado com 10 % liquefeito.

	<b>I (A) a 60°C</b>						
	<b>Ensaio 11</b>	<b>Ensaio 12</b>	<b>Ensaio 13</b>	<b>Ensaio 14</b>	<b>Ensaio 15</b>	<b>Ensaio 16</b>	<b>Ensaio 17</b>
<b>V (V)</b>	NaOH 0,4M + (10% liq)	NaOH 0,6M + (10% liq)	NaOH 0,8M + (10% liq)	NaOH 1,0M + (10% liq)	NaOH 1,2M + (10% liq)	NaOH 1,4M + (10% liq)	NaOH 1,6M + (10% liq)
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,6	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,00
1,8	0,04	0,04	0,26	0,26	0,32	0,38	0,44
2,0	0,22	0,22	0,50	0,60	0,84	0,90	1,12
2,2	0,48	0,44	1,22	1,54	2,20	2,28	2,28
2,4	0,80	0,84	1,68	2,08	3,08	2,88	2,96
2,6	0,98	1,16	2,22	2,78	4,34	3,88	4,10
2,8	1,30	1,52	2,84	3,60	5,30	4,76	5,18
3,0	1,58	2,14	3,42	4,32	6,72	5,94	6,24
3,2	2,02	2,52	3,96	5,00	7,62	6,88	7,28
3,4	2,22	2,96	4,62	5,64	8,44	8,00	8,26
3,6	2,74	3,34	5,30	6,32	9,10	8,88	9,10
3,8	3,10	3,68	5,64	7,04	9,64	9,40	9,80
4,0	3,46	4,20	5,86	7,48	10,16	10,18	10,16
4,2	3,84	4,64	6,04	7,84			
4,4	4,12	5,20	6,46	8,26			
4,6	4,38	5,42	6,86	8,80			
4,8	4,62	5,76	7,52	9,28			
5,0	4,78	5,84	7,76	9,76			
5,2	4,90	6,28	8,20	10,18			
5,4	5,16	6,72	8,66				
5,6	5,50	7,22	9,38				
5,8	5,92	7,68	10,18				
6,0	6,24	8,10					

Na *Tabela 4.6*, encontra-se os restantes valores da tensão aplicada ao reator e da intensidade corrente produzida, para os ensaios 11 e 12.

Tabela 4.6 – Registo valores da tensão aplicada versus da intensidade de corrente produzida, para diferentes concentrações de NaOH (xM) misturado com 10 % liquefeito, (*Continuação*).

V (V)	I (A) a 60°C	
	Ensaio 11	Ensaio 12
	NaOH 0,4 M + (10% liq)	NaOH 0,6 M + (10% liq)
6,2	6,48	8,62
6,4	6,88	9,06
6,6	7,68	9,62
6,8	7,80	9,84
7,0	7,96	9,92
7,2	8,36	9,96
7,4	8,64	10,02
7,6	8,98	10,12
7,8	9,16	10,16
8,0	9,46	
8,2	9,78	

Tabela 4.7 – Registo dos valores da tensão aplicada *versus* da intensidade de corrente produzida, usando como eletrólito NaOH 1,2 M com diferentes concentrações de liquefeito.

V (V)	I (A) a 60°C			
	Ensaio 18	Ensaio 19	Ensaio 20	Ensaio 21
	NaOH 1,2M + (20 % liq)	NaOH 1,2M + (15 % liq)	NaOH 1,2M + (5 % liq)	NaOH 1,2M
0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
0,2	0,0	0,0	0,00	0,00
0,4	0,0	0,0	0,00	0,00
0,6	0,0	0,0	0,00	0,00
0,8	0,0	0,0	0,00	0,00
1,0	0,0	0,0	0,00	0,00
1,2	0,0	0,0	0,00	0,00
1,4	0,0	0,0	0,00	0,00
1,6	0,0	0,0	0,06	0,03
1,8	0,2	0,2	0,34	0,24
2,0	0,6	0,7	0,64	0,55
2,2	1,3	1,8	1,24	1,13
2,4	2,0	2,6	1,78	1,65
2,6	2,5	3,5	2,38	2,13
2,8	3,3	4,1	2,85	2,64
3,0	3,5	4,9	3,34	3,23
3,2	3,9	5,6	3,88	3,68
3,4	4,3	6,2	4,23	4,28
3,6	4,6	6,5	4,68	4,59
3,8	5,0	6,7	4,91	5,05
4,0	5,2	7,1	5,05	
4,2	5,4	7,4		
4,4	5,7	8,3		
4,6	5,9	8,7		
4,8	6,2	9,0		
5,0	6,7	9,2		
5,2	7,1	9,4		
5,4	7,9	10,2		
5,6	8,2			
5,8	8,6			
6,0	8,8			
6,2	9,0			
6,4	9,3			
6,6	9,5			
6,8	9,8			
7,0	10,2			

### 4.1.2 REATOR EM CÉU ABERTO: uma célula de rede de níquel, princípios básicos de funcionamento da eletrólise

Nesta etapa, substituiu-se os elétrodos de aço pelos os da rede de níquel com o objetivo de minimizar a deposição das nanopartículas de carbono sobre os elétrodos. Os testes foram realizados usando uma célula de rede de níquel (dois elétrodos da rede de níquel, de área igual a 20 cm<sup>2</sup> e o afastamento de 0,4 cm), à temperatura de 60 °C e pressão atmosférica. Foram realizados, apenas dois ensaios 22 e 23, usando como eletrólito NaOH 1,2M e NaOH 1,2M misturado com 10% liquefeito, respetivamente, com duração de 30 min cada ensaio, onde os primeiros 15 min foi o tempo de estabilização do sistema à tensão aplicada ao sistema (4V).

Na tabela 4.8, encontram-se apresentados os valores da intensidade de corrente obtidos, usando elétrodos de níquel, para os eletrólitos referidos.

Tabela 4.8 – Registo dos valores da intensidade de corrente obtidas em reator a céu aberto, usando elétrodos de níquel, para os eletrólitos NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 10 % liquefeito, respetivamente.

V(V)	I (A)	
	Ensaio 22	Ensaio 23
	NaOH 1,2M	NaOH 1,2M + (10% liq)
0,00	0,00	0,00
0,20	0,00	0,00
0,40	0,00	0,00
0,60	0,00	0,00
0,80	0,00	0,00
1,00	0,00	0,00
1,20	0,00	0,00
1,40	0,00	0,00
1,60	0,02	0,01
1,80	0,33	0,11
2,00	0,71	0,23
2,20	1,29	0,62
2,40	2,11	1,05
2,60	2,67	1,40
2,80	3,37	1,90
3,00	3,87	2,41
3,20	4,48	2,90
3,40	4,98	3,46
3,60		3,90
3,80		4,45
4,00		4,97



### 4.1.3 TESTE NO PROTÓTIPO LABORATORIAL DE 100W

Conforme referido anteriormente utilizou-se quatro eletrolisadores diferentes, usando em primeiro lugar o eletrólito NaOH 1,2 M sem liquefeito, para estudar o comportamento do sistema e obter valores de referência. De seguida, adicionou-se ao eletrólito, diferentes concentrações de liquefeito, 5, 10, 15 e 20 %, respetivamente.

Numa segunda fase, foi utilizado o **eletrolisador A** (quatro elétrodos de aço de área igual a 25 cm<sup>2</sup>). Realizaram-se cinco ensaios (E<sub>1</sub> a E<sub>5</sub>), usando NaOH 1,2M sem liquefeito, com duração de 2 h, onde foi feito um varrimento de caudal para diferentes intensidade de corrente (1 a 3A), para temperatura de 60 e 70 °C. Foram registados os valores da temperatura, pressão, o pH e a condutividade iniciais do eletrólito, os volumes de monóxido, dióxido de carbono e oxigénio (V<sub>CO</sub>, V<sub>CO2</sub> e V<sub>O2</sub> e, respetivamente) absorvidos pelas soluções do analisador de ORSAT (foi introduzido um volume total de amostra igual a 65 mL), os valores obtidos de intensidade de corrente (I), a tensão aplicada (V), bem como, o volume de gás total percorrido na bureta (Vol) e o tempo (t) que demora a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total).

Na *Tabela 4.9*, encontram-se os parâmetros necessários para calcular o caudal e, a composição dos gases produzido, para diferentes valores de intensidade de corrente aplicada ao eletrolisador A, usando NaOH 1,2 M como eletrólito.

Tabela 4.9 – Registo do volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume, a intensidade de corrente aplicada ao eletrolisador A, usando NaOH 1,2 M como eletrólito e, análise da composição com analisador ORSAT.

Nº Ensaio	Eletrólito	pH	k (mS/cm)	I (A)	V (V)	T (°C)	Vol (mL)	t (s)	Analisador ORSAT Vol (mL)		
									CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO
24	NaOH 1,2M	13,8	198,5	1,0	7,3	60	10	23	0,9	3,4	3,1
								25			
								25			
								25			
25	NaOH 1,2M	13,8	198,5	1,5	8,0	70	10	26			
								26			
								26			
								26			
26	NaOH 1,2M	13,8	198,5	2,0	8,9	60	10	16			
								15			
								16			
								16			
27	NaOH 1,2M	13,8	198,5	2,5	9,5	60	10	11			
								12			
								12			
								12			
28	NaOH 1,2M	13,8	198,5	3,0	9,8	70	10	10			
								11			
								11			
								10			
29	NaOH 1,2M	13,8	198,5	3,0	12,2	60	10	9			
								8			
								8			
								8			
30	NaOH 1,2M	13,8	198,5	3,0	11,0	70	10	7			
								7			
								7			
								7			
31	NaOH 1,2M	13,8	198,5	3,0	10,0	60,0	10	6	0,2	3,4	0,6
								7			
								7			
								7			
32	NaOH 1,2M	13,8	198,5	3,0	12,0	70	10	6	0,2	4,9	2,7
								6			
								6			
								5			
33	NaOH 1,2M	13,8	198,5	3,0	10,0	80	10	4			
								5			
								5			
								4			

Posteriormente, foram realizados três ensaios usando como eletrólito, a mistura de NaOH 1,2 M com 5, 10 e 15 % liquefeito, respetivamente, à pressão atmosférica (P=1 bar) e temperatura entre 60 a 70 °C e verificar se ocorre a oxidação, provando assim o conceito do projeto. Houve a necessidade de substituir a bomba, por uma bomba peristáltica, que

é mais apropriada para a solução de eletrólito em questão, devido à existência de pequenas quantidades de carbono em suspensão, que causaram o entupimento da bomba. Por isso, passou a registar-se os valores da rotação da bomba, conforme indicada na *Tabela 4.10*.

Tabela 4.10 – Condutividade, temperatura, intensidades de corrente, volume gás medido na proveta, o tempo, volume de gás absorvido no analisador de ORSAT e composição determinado com analisadores portáteis, no eletrolisador A, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 5, 10 e 15 % liquefeito, respetivamente.

Nº Ensaio	Eletrólito	k (mS/ cm)	pH	Bomba (rpm)	I (A)	V (V)	T (°C)	Vol (mL)	T (s)	Analisador ORSAT V <sub>gás</sub> (mL)			Analisadores Portáteis Composição (% v/v)		
										CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO
29	NaOH 1,2 M + (5% liq)	162,9	13,6	10	4	19,2	60	10	6 6 6	0,9	3,4	3,1			
30	NaOH 1,2 M + (10% liq)	137,7	13,9	5	2	32,3	66,5	10	14 13 14	0,4	3,1	1,7	8,1	10,8	5
31	NaOH 1,2 M + (15% liq)	110,7	13,9	5	2,5	28,8	70	10	13 13 12	3,8	3,4	2,2	25,6	14,8	1,5

Para além do problema de entupimento da bomba, verificou-se também a formação do depósito de carbono nos elétrodos, que se traduz no aumento da resistência, ou seja na diminuição da intensidade de corrente. Para tentar perceber o que acontece ao longo do ensaio, achou-se prudente determinar a massa volúmica dos eletrólitos no início e no fim de cada ensaio, para verificar se ocorre perda de massa para o mesmo volume de amostra introduzida no eletrolisador. Para determinar a densidade, recorreu-se a um picnómetro de vidro, com volume igual a 10 mL.

Na *Tabela 4.11*, encontra registada a massa do picnómetro vazio, bem como a massa do picnómetro mais a quantidade de cada um dos eletrólitos usados neste trabalho. Estes dados foram registados à temperatura ambiente (30 °C) e, são necessários para a determinação da densidade, de acordo com a *expressão 3.1*.

Tabela 4.11 – Dados necessários para determinar a densidade dos eletrólitos, usados neste trabalho experimental.

<b>Eletrólito</b>	<b>m picnómetro (g)</b>	<b>m picnómetro + eletrólito (g)</b>
Cortiça liquefeita	8,70	19,56
NaOH 1,2 M	8,70	18,75
NaOH 1,2 M + (5% liq)	8,70	18,80
NaOH 1,2 M + (10% liq)	8,70	18,84
NaOH 1,2 M + (15% liq)	8,70	18,86
NaOH 1,2 M + (20% liq)	8,70	18,94

Para cada nova solução preparada, para além de medir o pH e a condutividade, mediu-se também a densidade.

Tabela 4.12 – Registo dos valores da intensidade de corrente e tensão aplicada ao eletrolisador A, usando como eletrólitos NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito.

<b>Ensaio 32</b>		<b>Ensaio 33</b>	
<b>NaOH (1,2 M)</b>		<b>NaOH 1,2 M + (20% liq)</b>	
<b>V (V)</b>	<b>I (A)</b>	<b>V (V)</b>	<b>I (A)</b>
3,60	0,50	2,00	0,14
4,00	0,70	2,50	0,17
4,30	0,90	3,00	0,26
4,40	1,00	3,50	0,33
4,50	1,10	4,00	0,44
4,70	1,30	4,50	0,50
5,00	1,50	5,00	0,58
5,20	1,70	5,50	0,64
5,40	1,90	6,00	0,74
5,60	2,00	6,50	0,88
5,70	2,10	7,00	0,92
5,90	2,30	7,50	0,98
6,20	2,50	8,00	1,00
6,40	2,70	8,50	1,04
6,60	2,90	9,50	1,18
6,70	3,00	10,50	1,30
6,80	3,10	12,00	1,48
7,00	3,30	13,40	1,50
7,20	3,50		
7,50	3,70		
7,70	3,90		
7,80	4,00		

Os parâmetros necessários para calcular o caudal do gás produzido (volume do gás percorrido na proveta e o tempo que ele demora a percorrer) e, a composição dos gases medidos com os analisadores portáteis, no eletrolisador A, usando como eletrólito NaOH 1,2M e NaOH 1,2M misturado com 20 % de liquefeito, respetivamente, estão na *Tabela 4.13*.

Tabela 4.13 – Valores da massa volúmica dos eletrólitos, volume de gás medido na proveta, o tempo que demora a percorrer e, a composição dos gases com os analisadores portáteis, no eletrolisador A, usando NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, como eletrólito.

N <sup>o</sup> Ensaio	Eletrólito	k (mS/cm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	pH	Bomba (rpm)	I (A)	V (V)	T (°C)	Vol. (mL)	t (s)	Analisadores Portáteis Composição (% v/v)			
											CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
32	NaOH 1,2 M	229,7	1,005	13,8	40	4,0	7	70	10	6	0,00	36,7	5,00	0,04
										6				
										6				
33	NaOH 1,2 M + (20% liq)	89,8	1,037	13,9	5,0	1,8	32,2	63	10	15	25,3	9,8	1,8	0,28
										16				
										16				

O nível do depósito aumentava-se rapidamente, por isso foram feitas várias paragens durante a realização deste ensaio para recolher o eletrólito, de 3 em 3 minutos, sensivelmente. Substituiu-se o depósito por um outro, ligeiramente maior. Abriu-se, também o eletrolisador, removeu-se o depósito de carbono e, lavou-se os elétrodos com água. De seguida, introduziu-se novamente os elétrodos no eletrolisador e, foi fechado. Posteriormente, foi feito os testes de fugacidade com o azoto e verificou-se que havia fugas de gases no eletrolisador. Este foi vedado com cola, mas ao atingir à temperatura pretendida (60-70 °C) verificou-se novamente a existência de fugas no eletrolisador. Então, substituiu-se o eletrolisador por um outro de aço inox (apenas a base e o topo são de aço, o tubo cilindro é de acrílico, de acordo com a *Figura 3.3*, para evitar que haja o curto circuito no eletrolisador), utilizando um material mais resistente às condições de trabalho.

Numa terceira fase utilizou-se o **eletrolisador B**, que possui sete eléctrodos de aço de área igual a 20 cm<sup>2</sup> (seis células). Realizaram-se seis ensaios e, igualmente, realizou-se um ensaio com NaOH sem liquefeito para estudar o funcionamento do eletrolisador. De seguida, foram realizados ensaios com NaOH a diferentes concentrações de liquefeito. Estes ensaios foram realizados à pressão atmosférica e temperatura entre 50 a 80 °C. Os resultados obtidos estão apresentados na *Tabela 4.14*.

Tabela 4.14 – Condutividade, temperatura, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrolisador B, usando como eletrólito NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 5, 10 e 20 % liquefeito, respetivamente.

Ensaio	Eletrólito	k (mS/cm)	pH	Bomba (rpm)	I (A)	V (V)	T (°C)	V (mL)	t (s)	Analísadores Portáteis Composição (% v/v)			
										CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
34	NaOH 1,2 M	217,0	13,6	40	4,0	16,5	56	20	5	0,00	36,7	0,00	0,0
									4				
									4				
35	NaOH 1,2 M + (5% liq)	161,2	13,6	5	1,30	15,4	50	10	28	0,00	36,70	5,00	0,00
									29				
									29				
36	NaOH 1,2 M + (10% liq)	147,5	13,9	5	1,50	26,4	70	10	9	0,00	25,10	5,00	0,00
									9				
									8				
37	NaOH 1,2 M + (10% liq)	144,5	14,0	40	4,0	15,3	70	20	22	0,00	36,70	5,00	0,00
									22				
									23				
38	NaOH 1,2 M + (10% liq)	144,5	14,0	10	1,50	32,2	80	20	23	0,00	23,00	5,00	0,06
									23				
									22				
39	NaOH 1,2 M + (20% liq)	89,8	13,90	5	1,50	32,2	70	10	17	0,40	36,70	5,00	0,00
									18				
									18				

Assim, na *Tabela 4.15*, encontra-se os valores da tensão e temperatura lidas de 15 em 15 min, sensivelmente, ao longo de 2 horas de ensaio para NaOH 1,2M como eletrólito puro.

Tabela 4.15 – Registo de valores da intensidade de corrente, tensão aplicada e, da temperatura ao longo do tempo de ensaio, usando NaOH 1,2 M juntamente com 10% liquefeito como eletrólito, no eletrolisador B.

t <sub>ensaio</sub> (min)	I (A)	V (V)	T (°C)
0	4,04	24,7	34,0
15	3,75	32,3	70,6
30	1,5	32,2	77,2
45	1,3	32,2	80,0

Numa quarta fase, recorreu-se a um terceiro eletrolisador, **eletrolisador C**, usando os elétrodos de rede níquel, em vez dos elétrodos de aço, com intuito de minimizar a formação do depósito de carbono, que se acumula com o tempo. Do mesmo modo que os outros eletrolisadores, começou-se por realizar ensaios com NaOH sem liquefeito, estudou-se a evolução da tensão aplicada e a temperatura, ao fim de 2 horas de ensaio. Posteriormente, realizou-se ensaios da produção de gás de síntese à pressão atmosférica, temperatura de 60 a 70 °C, intensidade de corrente de 4,0A (a intensidade máxima que a fonte da alimentação permite, para realizar ensaio sem interrupções) e usando como eletrólito NaOH com 10 % e 20 % liquefeito, respetivamente.

Assim, na *Tabela 4.16*, encontra-se os valores da tensão e temperatura lidas de 15 em 15 min, sensivelmente, ao longo de 2 horas de ensaio para o eletrólito puro. Na *Tabela 4.17*, encontram-se os valores necessários para traçar a curva de polarização.

Tabela 4.16 – Variação da tensão aplicada e temperatura ao longo do tempo, para  $I=4,0$  A e a rotação da bomba de 40 rpm, usando NaOH 1,2 M como eletrólito.

<b>t<sub>ensaio</sub> (min)</b>	<b>V (V)</b>	<b>T (°C)</b>
0	17,0	40,0
15	16,2	50,0
30	15,6	55,0
45	14,9	59,8
60	13,7	60,0
75	13,3	60,5
90	12,8	62,5
105	11,5	63,3
120	10,8	63,4

Tabela 4.17 – Registo dos valores da intensidade de corrente e tensão aplicada ao eletrolisador C, para NaOH 1,2 M sem liquefeito, à temperatura de 60 °C.

<b>Ensaio 40</b>	
<b>I (A)</b>	<b>V (V)</b>
0,10	2,00
0,30	2,60
0,50	3,20
1,00	5,40
1,50	6,00
2,00	6,40
2,50	7,90
3,00	9,00
3,52	10,20
4,00	12,00
4,50	12,50
5,00	13,50

Na *Tabela 4.18*, se encontram-se os valores da tensão aplicada e temperatura ao longo de tempo, lida de 15 em 15 minutos, para o eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 10% liquefeito. Ao fim de 30 minutos, atingiu-se a temperatura pretendida, devido ao valor da intensidade de corrente fornecida ao eletrolisador.



Tabela 4.18 – Variação da tensão aplicada e temperatura ao longo do tempo, para NaOH 1,2 M misturado com 10% liquefeito, para  $I=4,0$  A e a rotação da bomba de 40 rpm.

$t_{\text{ensaio}} \text{ (min)}$	$V \text{ (V)}$	$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$
0	19	40,8
15	23	82,8
30	32	88,7

Na *Tabela 4.19*, encontram-se os valores necessários para traçar a curva de polarização, no eletrolisador C, usando como eletrólito NaOH 1,2M misturado com 20 % liquefeito, à temperatura de 60°C.

Tabela 4.19 – Registo dos valores da intensidade de corrente e tensão aplicada ao eletrolisador C, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito.

<b>Ensaio 42</b>	
<b>I (A)</b>	<b>V (V)</b>
0,00	1,60
0,11	2,00
0,50	3,80
1,00	4,80
1,50	7,10
2,00	9,40
2,50	11,20
3,00	12,50
3,50	16,50
4,00	20,50
4,50	24,10
5,00	28,80

Na *Tabela 4.20*, estão os resultados obtidos para os três ensaios, o volume de gás percorrido na proveta, bem como o tempo que demora atingir e ainda a composição dos gases formados, durante o processo.

Tabela 4.20 – Condutividade, temperatura, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrolisador C, usando como eletrólito NaOH 1,2 M e NaOH 1,2 M misturado com 10 e 20 % liquefeito, respetivamente.

Ensaio	Eletrólito	k (mS/cm)	pH	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	bomba (rpm)	I (A)	V (V)	T (°C)	Vol. (mL)	t (s)	Analísadores Portáteis Composição (% v/v)			
											CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
40	NaOH 1,2 M	233,0	14,0	1,005	40,0	4,0	12,0	60,0	10,0	8 8 8	0,0	36,7	0,0	0,0
41	NaOH 1,2 M + (10% liq)	147,5	13,9	1,014	12,0	4,0	32,0	70,0	20,0	19 18 17	2,1	27,0	5,0	0,04
42	NaOH 1,2 M + (20% liq)	89,9	14,0	1,024	30,0	4,0	18,8	70,0	10,0	16 18 18	5,8	22,7	5,0	0,0

No entanto, houve a necessidade de substituir o tubo cilíndrico do eletrolisador, por um outro material mais resistente. Usou-se igualmente o tubo acrílico, mas com espessura maior, de modo que não ocorra fugas dos gases, nem de líquido no eletrolisador, com o aumento da pressão. E introduziu-se nove elétrodos de aço de área igual a 20 cm<sup>2</sup> no eletrolisador, **eletrolisador D**.

Na *Tabela 4.21*, encontram-se os valores da tensão aplicada ao eletrolisador, intensidade de corrente e temperatura, ao fim de 2 horas de ensaio, registada de 15 em 15 min, para o eletrólito NaOH 1,2 M com 20% liquefeito, à pressão atmosférica. Na *Tabela 4.22*, os resultados obtidos quando se aumenta a pressão para 2 bar.

Tabela 4.21 – Variação da tensão aplicada, intensidade de corrente e temperatura, ao longo do tempo para NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, para pressão de 1 bar.

t ensaio (min)	I (A)	V (V)	T (°C)
0	3,18	32,20	29,70
15	2,96	32,20	63,00
30	2,07	32,10	68,90
45	1,30	32,10	64,90
60	1,00	32,10	61,10
75	0,75	32,10	54,30
90	0,63	32,10	48,70
105	0,59	32,00	46,00
120	0,55	32,00	45,60

Tabela 4.22 - Variação da tensão aplicada e temperatura, ao longo do tempo, usando NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, para intensidade de corrente igual a 2 A e pressão de 2 bar.

t <sub>ensaio</sub> (min)	V (V)	T (°C)
0	22,2	40,5
15	23,4	45,2
30	24,4	50,0
45	25,4	55,6
60	26,8	60,0
75	28,5	63,8
90	30,4	67,0
105	31,8	70,6
120	31,8	72,2

Os ensaios da produção de gás de síntese foram realizados à temperatura de 70 °C e intensidade de corrente 2,0 A e a pressão a variar de 0 a 1 (pressão relativa) e na *Tabela 4.23*, encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 4.23 – Condutividade inicial e final, densidade inicial e final, temperatura, pressão, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrólizador D, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito.

		k (mS/cm)		pH		ρ (g/cm³)								Analísadores Portáteis Composição (% v/v)				
Nº Ensaio	Eletrólitos	k <sub>i</sub>	k <sub>f</sub>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	ρ <sub>i</sub>	ρ <sub>f</sub>	Pr (bar)	Bomba (rpm)	I (A)	V (V)	T (°C)	Vol (mL)	t (s)	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
43	NaOH 1,2M + (20% liq)	108,5	430	14,0	11,2	1,024	1,039	0,0	30	2	32,2	70	20	9 9 8	0,0	23,1	0,62	0,00
44	NaOH 1,2M + (20% liq)	91,0	43,0	14,0	11,2	1,015	1,042	1,0	30,0	2,0	31,8	70,0	20,0	16 16 17	1,0	23,4	5,0	0,00
45	NaOH 1,2M + (20% liq)	91,0	43,0	14,0	11,2	1,015	1,042	0,5	30,0	2,0	31,8	70,0	20,0	20 19 20	0,8	26,5	5,0	0,00

Por fim, realizou-se ensaio utilizando como eletrólito, NaOH 0,4 M após 8h de trabalho no eletrolisador de 1kW. Esta solução contém as nanopartículas de grafite em suspensão, mediu-se o pH, a condutividade e a densidade. Na *Tabela 4.24*, estão apresentados os valores da variação da intensidade de corrente, da tensão aplicada ao eletrolisador e da temperatura, ao longo do tempo.

Tabela 4.24 – Variação da intensidade de corrente e temperatura, ao longo do tempo para o eletrólito NaOH 0,4 M contendo as percentagens de carbono (grafite) para a tensão aplicada de 32 V e pressão de 1 bar.

t (s)	I (A)	V (V)	T (°C)
0	0,97	32,1	30,5
15	1,23	32,1	41,3
30	1,35	32,1	49,0
45	1,40	32,1	51,7
60	1,49	32,1	53,5
75	1,60	32,1	57,0
90	1,66	32,1	59,2
105	1,70	32,1	60,6
120	1,74	32,0	61,6
135	1,82	32,1	62,3
150	2,50	32,1	68,0
165	2,80	32,1	72,2
180	2,88	32,1	76,1
195	2,91	32,1	78,1
210	2,90	32,1	79,3
225	2,85	32,1	80,0

No final do ensaio 45, abriu-se o eletrolisador e recolheu-se a quantidade de carbono depositado nos elétrodos, para analisar no FT-IR. Verificou-se um ligeiro aumento de massa dos elétrodos, onde  $m_i$  e  $m_f$  representa a massa inicial e final, respetivamente (os dados obtidos estão apresentados na *Tabela 4.25*). A base e o topo de eletrolisador que funcionam como o cátodo e o ânodo, respetivamente.

Tabela 4.25 – Registo das massas dos eléctrodos antes e depois da realização dos três últimos ensaios, no eletrolisador D.

	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)
Base (cátodo)	350,91	350,93
Tubo cilíndrico	39,44	39,46
$e_1$	11,28	11,39
$e_2$	13,09	13,14
$e_3$	14,13	14,48
$e_4$	13,69	14,36
$e_5$	13,62	13,75
$e_6$	13,83	14,04
$e_7$	13,37	13,62
Topo (ânodo)	347,12	347,14

Posteriormente, foram realizados os ensaios da produção de gás no eletrolisador para intensidade de corrente igual a 2 A, pressão 1 a 2,0 bar (pressão absoluta) e temperatura de 60, 70 e 80 °C. Na *Tabela 4.26*, estão representados os resultados obtidos, bem como as condições operatórias.

Tabela 4.26 – Condutividade, densidade inicial e final, temperatura, pressão, intensidades de corrente, volume de gás medido na proveta, o tempo que o gás demora a atingir esse volume e a composição dos gases, no eletrolisador D, usando como eletrólito NaOH 0,4 M mais as nanopartículas de grafite.

													Analísadores Portáteis Composição (% v/v)			
Ensaio	Eletrólito	k (mS/cm)	pH	$\rho_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_f$ (g/cm <sup>3</sup> )	P <sub>r</sub> (bar)	T (°C)	Bomba (rpm)	I (A)	V (V)	Vol (mL)	t (s)	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
46	NaOH 0,4 M + (% C)	28,6	8,90	1,0	1,0	0,0	60,0	30,0	1,7	32,1	20,0	15 14 14	1,0	36,7	5,0	0,0
47	NaOH 0,4 M + (% C)	28,96	8,90	0,984	0,980	0,50	80,0	30,0	2,9	32,1	20,0	9 8 8	0,7	36,7	5,0	0,0
							70,0	30,0	2,5	32,1	20,0	9 9 8	0,6	36,7	5,0	0,0
48	NaOH 0,4 M + (% C)	28,96	8,90	0,984	0,980	1,00	70,0	30,0	2,5	32,1	20,0	8 8 8	0,4	36,7	5,0	0,1
							80,0	30,0	2,9	32,1	20,0	7 6 7	0,4	36,7	5,0	0,0

## 4.2 TRATAMENTO DE RESULTADOS

Como já foi dito anteriormente, o processo da eletrólise define-se como uma reação química desencadeada a partir de uma fonte de energia externa ao sistema químico. A aplicação da tensão e da corrente contínua é efetuado entre os elétrodos do eletrolisador, sendo os mesmos separados por um eletrólito com uma boa condutividade iónica.

Para avaliar o desempenho dos diferentes tipos de eletrolisadores, utilizados neste trabalho experimental é preciso determinar a densidade de corrente. Esta grandeza é obtida dividindo a intensidade de corrente fornecida ao eletrolisador pela área superficial do eletrodo e pelo valor da tensão também tem que ser dividida pelo nº de células, de acordo com as *equações 4.1 e 4.2*, respetivamente.

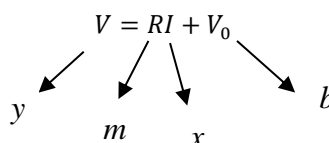
$$\text{densidade corrente} = J = \frac{I}{A} \quad 4.1$$

Onde **I**, é a intensidade de corrente (em amperes) e **A**, área do eletrodo em cm<sup>2</sup>.

$$\text{Tensão por célula} = V_c = \frac{V}{n^\circ \text{ de célula}} \quad 4.2$$

Sendo, V a tensão aplicada ao eletrolisador, em Volts.

Foram traçadas as curvas de polarização, para cada eletrólito a temperatura de 60 °C. Essas curvas estão de acordo com a lei de Ohm (*equação 2.2*). A reta de calibração,  $y = mx + b$ , pode ser escrita de acordo com a lei de Ohm:

$$V = RI + V_0 \quad 4.3$$


#### **4.2.1 REATOR EM CÉU ABERTO: uma célula de aço, Princípios básicos de funcionamento da eletrólise**

Como se sabe, o pH indica a acidez e a alcalinidade da solução aquosa. As soluções com  $\text{pH} < 7$  são designadas de ácidas, com  $\text{pH} > 7$  são básicas ou alcalinas e com  $\text{pH} = 7$  são consideradas neutras, como é o caso da água (por exemplo).

A condutividade elétrica é uma propriedade importante a ter em conta no processo da eletrólise, mas não a única. Por isso, realizou-se testes preliminares, em circuito aberto para estudar a produção da densidade de corrente, em função da tensão aplicada ao reator (curva de polarização) e ainda verificar se as soluções de eletrólitos não são corrosivas.

Porem, um outro parâmetro importante é a resistência elétrica do eletrólito. A resistência elétrica de um objeto é definida como a avaliação da sua oposição à passagem da corrente elétrica. De acordo com a *expressão 2.3*, pode se verificar que o seu valor é proporcional ao comprimento do objeto, e inversamente proporcional à condutividade e à área transversal do material. O mesmo conceito pode ser aplicado para a eletrólise da água. Os eletrões/iões movem-se da superfície de um eletrodo para a superfície do outro eletrodo, através do eletrólito. Este canal pode ser assumido como um objeto com o mesmo comportamento que a distância entre os eletrodos, a seção transversal da área dos eletrodos e a condutividade da solução.

##### **4.2.1.1 Estudo da natureza do eletrólito**

Como já foi dito anteriormente, numa primeira fase deste trabalho pretendeu-se aumentar a condutividade da cortiça liquefeita, visto que se trata de um composto molecular e conduz a corrente elétrica (este tipo de composto sofre a dissociação, sem formar iões). Para tal, explorou-se diversas soluções com condutividade elétrica elevada, de modo que, quando misturado com o liquefeito, possua uma condutividade razoável, de acordo com a *Tabela 4.1*.

Visto que, que a cortiça liquefeita é uma solução ácida, pretende nesta etapa verificar qual o comportamento do processo em diferentes meios: solução ácida, alcalina, bem como, com os líquidos iónicos. Depois, adicionou-se uma pequena quantidade de liquefeito no eletrólito, cerca de 10 % do volume da solução do eletrólito, e mediu-se a condutividade e o pH, sendo a concentração de liquefeito um dos parâmetros a ser otimizado.

Para ensaios realizados a céu aberto foram feitas as medições de pH e condutividade do eletrólito antes e após cada ensaio. Iniciando a análise desses parâmetros, verifica-se que o pH se mantém aproximadamente constante, e a condutividade diminui de modo não significativo, dependendo da solução eletrolítica (ver *Tabela 4.1*).

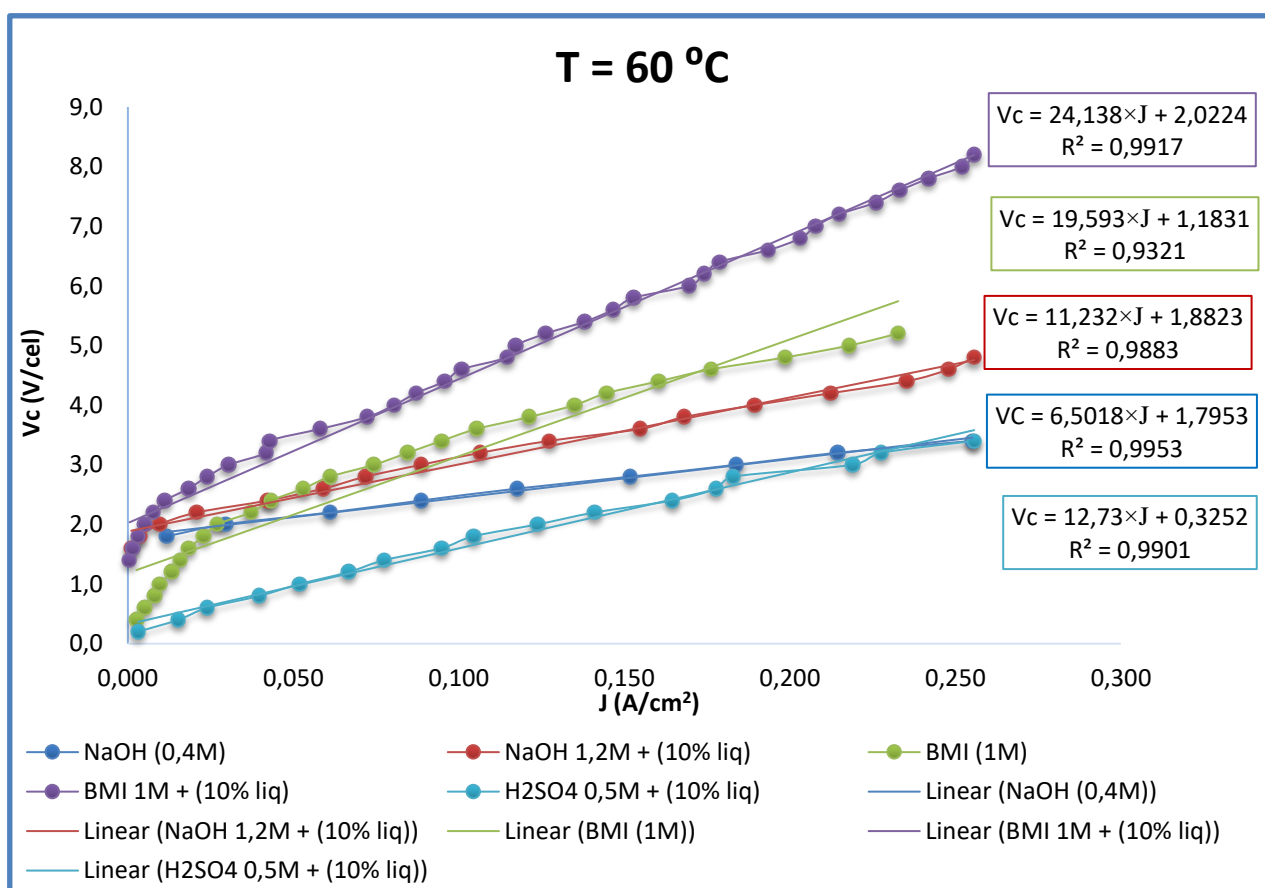


Figura 4.1 – Curva da polarização, para diferentes eletrólitos testados no reator a céu aberto.

Da análise do gráfico representado na *Figura 4.1*, verifica que do ponto de vista da produção da densidade de corrente, o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) misturado com 10%



liquefeito é aquele que apresenta melhores resultados, mas corroeu os elétrodos de aço e, também os terminais elétricos da fonte de alimentação que se encontravam ligados aos elétrodos também. O ensaio com ácido sulfúrico 0,5 M sem liquefeito foi interrompido, uma vez que, corroeu bastante os elétrodos e os terminais elétricos da fonte de alimentação ficaram destruídos. Embora o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  possua uma elevada condutividade elétrica (203 mS/cm), não é o eletrólito que melhor se adequa a este processo. Uma das soluções, por exemplo, seria baixar a concentração desse ácido para concentrações inferiores a 0,1 M. Ou ainda, aumentar concentrações de liquefeito. Porém, decidiu-se não arriscar, para não danificar os terminais da fonte de calibração.

O hidróxido de sódio (NaOH) 0,4 M sem liquefeito, para além de ter uma boa condutividade apresentou bons resultados. O NaOH 0,4 M misturado com 10 % liquefeito apresenta melhores resultados, relativamente à densidade de corrente produzida.

A utilização do líquido iónico BMI.BF<sub>4</sub> (1 M), como eletrólito conduziu a resultados razoáveis, como era espectável. Visto que, este líquido pertence à classe de sais orgânicos com elevada aplicabilidade nas técnicas eletroquímicas e possui uma condutividade razoável (34,2 mS/cm) quando comparado à referência. Este líquido apresentou sinais de corrosão, uma vez que, os elétrodos se corroeram e um dos terminais da fonte de alimentação se rebentou durante a realização do ensaio, o qual depois do ensaio utilizando ácido sulfúrico, ficaram completamente destruídos. Por isso, não é aconselhável usar concentrações acima de 1 M para o BMI.BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, embora a condutividade continua a ser baixa para o processo em questão.

Analisando as equações da curva de calibração, pode dizer que a resistência elétrica é maior para os eletrólitos com a condutividade mais baixa, visto que são grandezas inversamente proporcionais. Em contraste, na realização do ensaio, usando ácido sulfúrico misturado com 10 % liquefeito a resistência foi maior, deveu-se principalmente à corrosividade do meio.

Posteriormente, foram testados também diversas concentrações de carbonato de sódio, cujos resultados se encontram representados graficamente, na *Figura 4.2*.

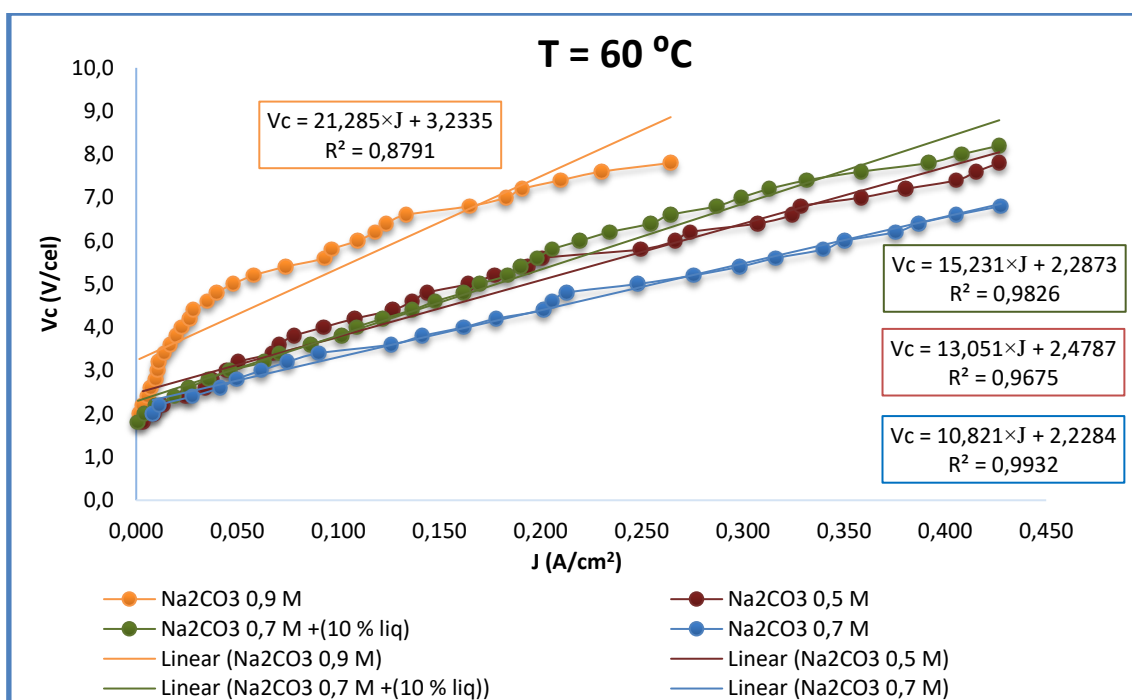


Figura 4.2 – Estudo do comportamento de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a diferentes concentrações.

Da análise da *Figura 4.2*, verificou-se que a solução eletrolítica de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0,9 M, conduziu a resultados menos favoráveis, uma vez que foi necessário aplicar uma maior tensão para produzir a mesma densidade de corrente que outras soluções de eletrólito utilizado neste trabalho. Por sua vez, o eletrólito que conduziu a melhores resultados foi o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,7M em sem liquefeito. Constatou-se também que esse eletrólito não é corrosivo. Por isso, adicionou-se 10 % liquefeito e estudou-se o seu comportamento.

Em termos da produção da densidade de corrente, o eletrólito Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,7M apresenta resultados semelhantes aos obtidos quando se utiliza NaOH 0,4M como eletrólito. Por isso, foram feitas misturas deste eletrólito, com o NaOH 0,4 M em diversas proporções 30, 50 e 70 % (concentrações volumétricas). Os resultados obtidos, estão representados graficamente na *Figura 4.3*.

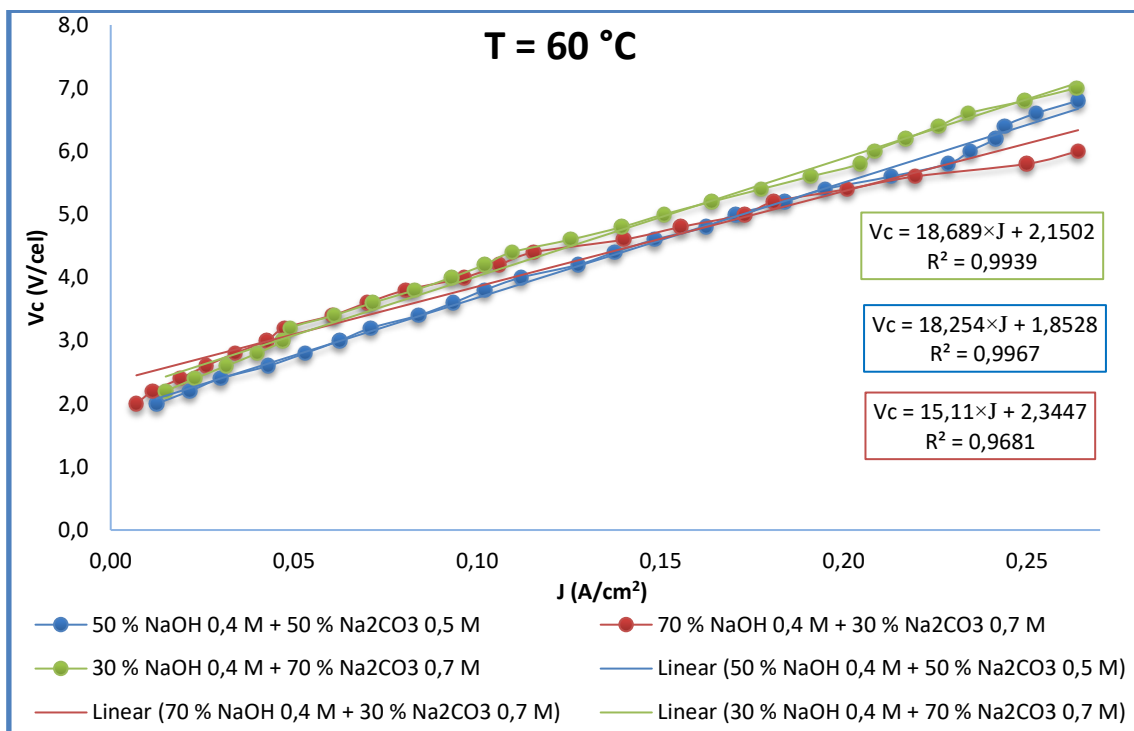


Figura 4.3 – Estudo do comportamento de misturas de NaOH 0,4M e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,7M, em diversas proporções.

Analisando a *Figura 4.3*, verificou-se que a mistura das soluções NaOH 0,4 M e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,7 M não é vantajoso, porque os valores da tensão obtidos foram semelhante aos valores obtidos quando se utiliza apenas o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,7 M. Portanto, do ponto de vista económico não compensa, gastar mais reagentes.

Novamente, se verifica que a solução eletrolítica com a condutividade mais baixa apresenta uma maior resistência ao processo. A resistência elétrica pode ser reduzida, com a diminuição do espaçamento entre os elétrodos. No entanto, alguns pesquisadores (Zeng *et al.*, 2010) mostraram que a redução demasiada do espaço entre os elétrodos irá tornar o processo menos eficiente, porque o volume de gás entre os elétrodos aumenta, o que leva a uma maior resistência e, diminuição da eficiência global do processo da eletrólise.

#### 4.2.1.2 Variação da concentração de hidróxido de sódio

Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, pode-se concluir que, a solução de eletrólito que melhor se adequa ao processo é o hidróxido de sódio misturado com 10 % liquefeito, uma vez que o liquefeito funciona como fonte de carbono necessária à obtenção de CO e CO<sub>2</sub>. Porém, apresenta condutividade significativamente baixa. Por isso, para ultrapassar a barreira da baixa condutividade de biomassa, optou-se por aumentar a concentração do NaOH, até atingir a concentração máxima, a partir da qual o aumento da concentração não afeta a condutividade da solução, nem o comportamento da curva de polarização ( $J$  vs  $V$ ).

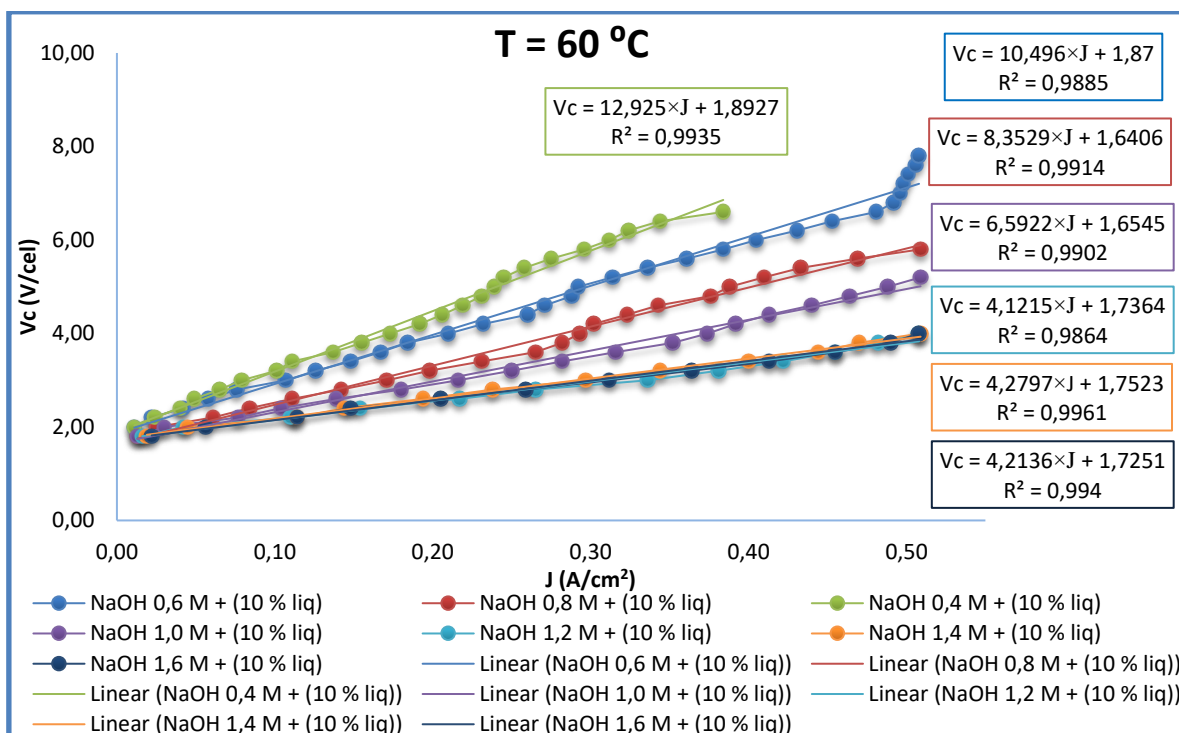


Figura 4.4 – Estudo da tensão aplicada versus densidade de corrente, para a mistura de 10% liquefeito com NaOH a diferentes concentrações.

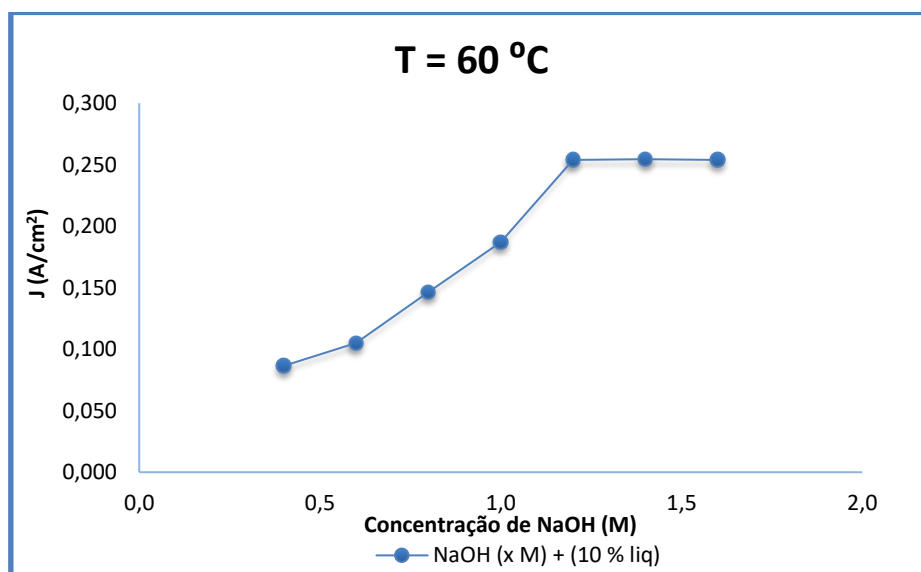


Figura 4.5 – Influência da concentração de liquefeito, na densidade de corrente produzida.

Analisando as *Figura 4.4 e 4.5*, pode-se concluir que a produção da densidade de corrente, praticamente se estabiliza quando se usa a solução de NaOH 1,2 M com 10 % liquefeito, como eletrólito. Não compensa muito, em termos da densidade de corrente produzida, aumentar ainda mais a concentração do hidróxido de sódio, nem do ponto de vista económico. Nota-se também que a resistência diminui com o aumento da concentração de NaOH. A concentração ótima foi de 1,2 M de NaOH, tendo conseguido uma condutividade elevada, cerca de 200 mS/cm, para essa concentração.

#### 4.2.1.3 Variação da concentração de liquefeito

Tendo em conta o passo anterior, onde 1,2 M foi considerado a melhor concentração do hidróxido de sódio para o processo em questão, então adicionou-se diferentes concentrações de liquefeito ao eletrólito e estudou-se novamente o seu comportamento, no reator a “céu aberto”. Com os valores da tensão aplicada e a densidade de corrente produzida, construiu-se a curva de polarização se encontra representados na *Figura 4.6*. Permitiu-se ainda estudar a influência da concentração de liquefeito na densidade de corrente produzida.

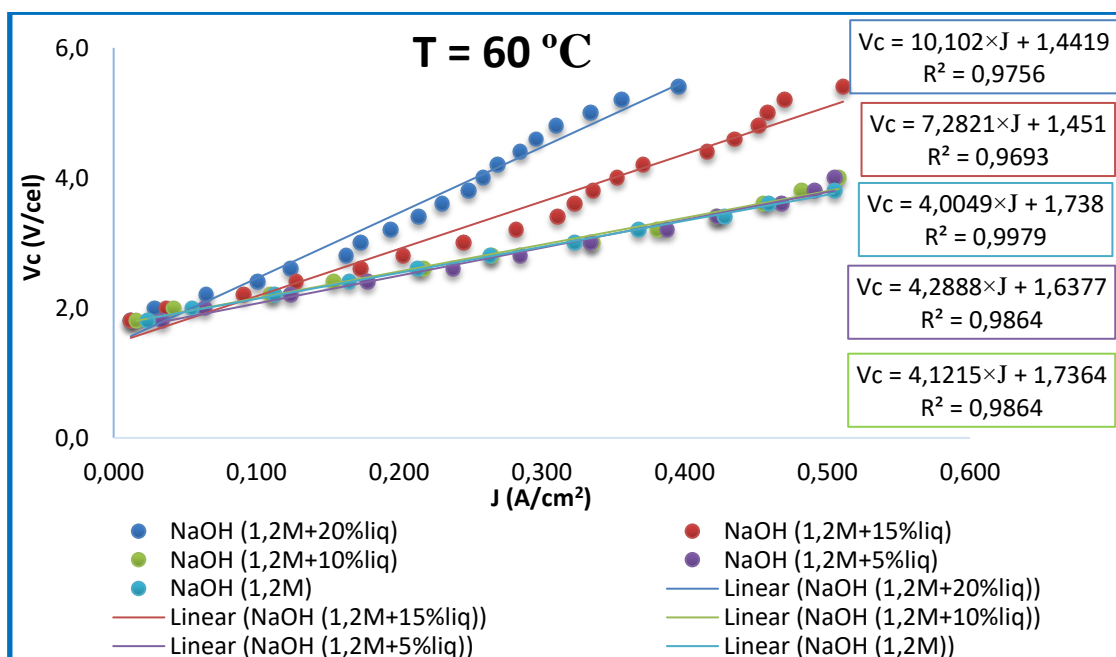


Figura 4.6 – Estudo da tensão aplicada versus densidade de corrente, para cada uma das soluções de NaOH 1,2 M misturada com diferentes concentrações de liquefeito.

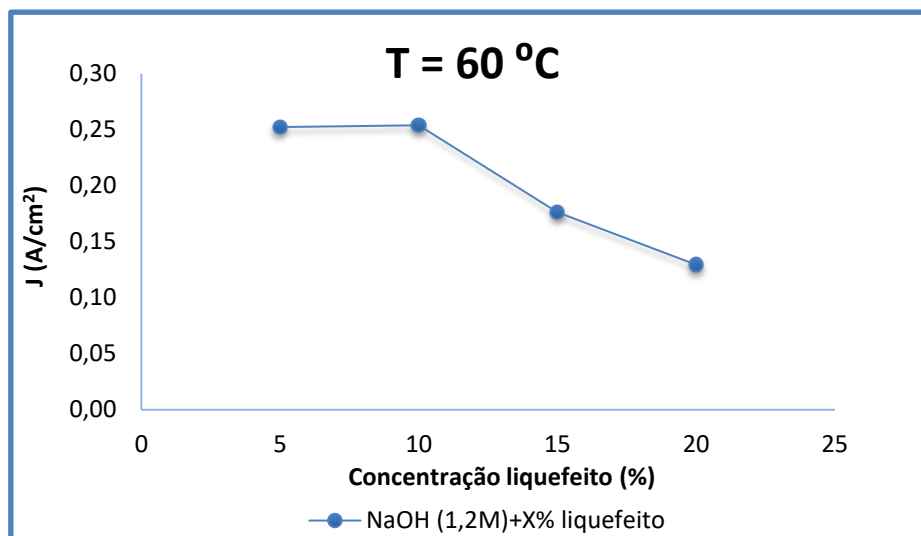


Figura 4.7 – Influência da concentração de liquefeito, na densidade de corrente produzida.

Da análise da *Figura 4.6* e *4.7*, pode-se comprovar que, a densidade de corrente produzida aumenta à medida que a concentração de NaOH aumenta. Em contraste, diminui com o aumento da concentração de liquefeito e consequentemente, a resistência aumenta com o aumento da concentração de liquefeito.

Para além de possuir uma condutividade elétrica elevada, um excelente eletrólito tem que ser solúvel em água, não corrosivo e ainda, para uma mesma tensão aplicada às várias soluções eletrolíticas, seja possível obter uma maior intensidade de corrente.

#### 4.2.2 REATOR EM CÉU ABERTO: uma célula de rede níquel, princípios básicos de funcionamento da eletrólise

Na *Figura 4.8*, está representado a curva de calibração obtida no reator a céu aberto para temperatura de 60 °C, usado o NaOH 1,2 M como eletrólito, usando dois tipos de elétrodos diferentes: elétrodos de aço e elétrodos da rede de níquel. De igual modo, foram traçados a curva de polarização (*Figura 4.9*), nas mesmas condições, mas usando NaOH 1,2M misturado com 10 % liquefeito, como eletrólito.

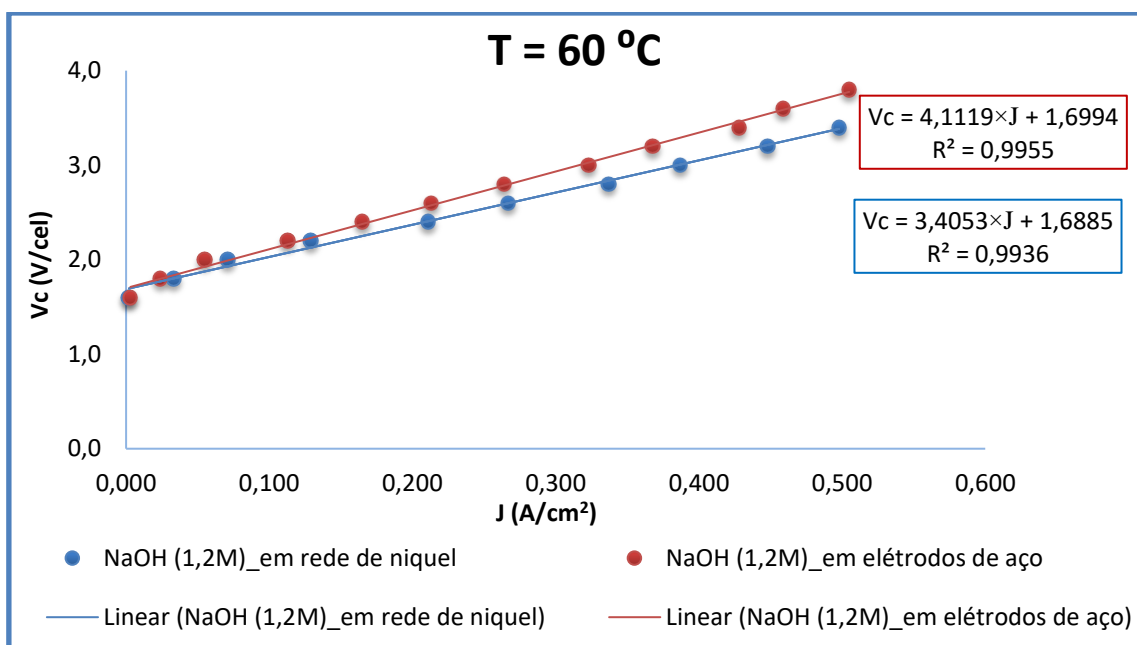


Figura 4.8 – Comparação da curva de polarização obtida no reator a céu aberto, usando NaOH 1,2 M como eletrólito, e ainda, elétrodos de aço e elétrodos da rede de níquel.



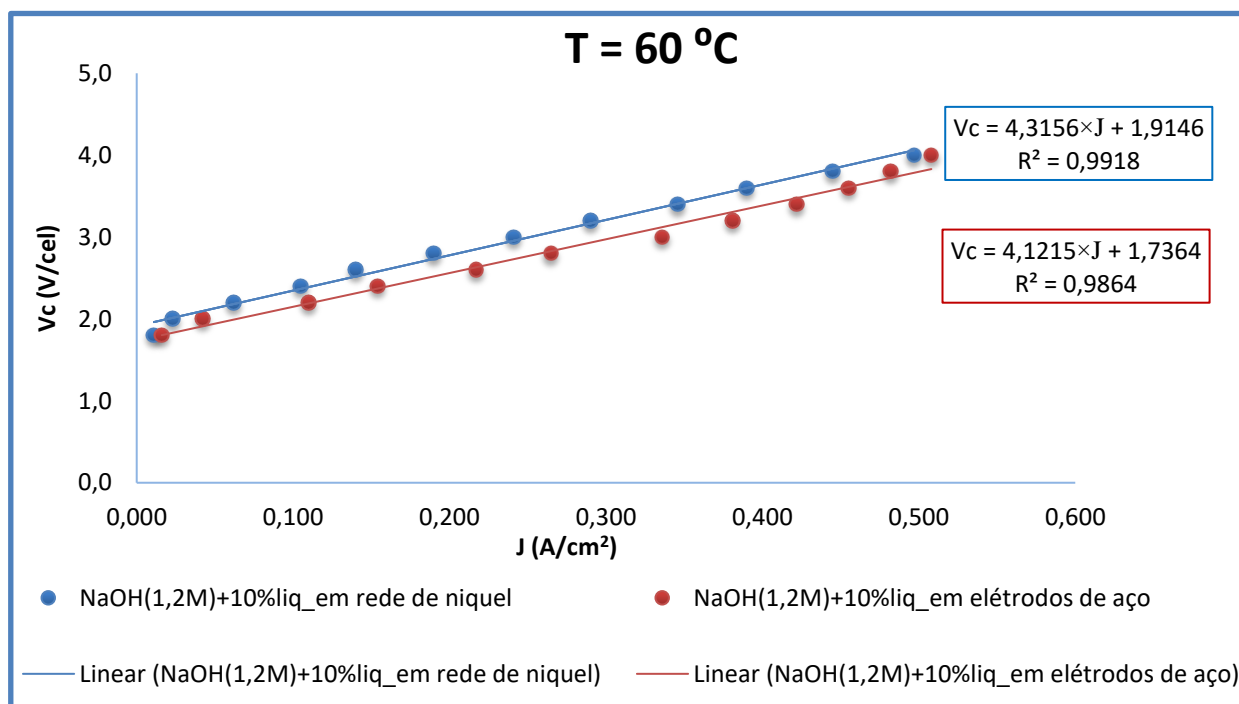


Figura 4.9 – Comparação da curva de polarização, do eletrólito NaOH 1,2 M obtida nos eletrolisadores A e B.

Analisando a *Figura 4.8*, verificou-se uma pequena melhoria da produção da densidade de corrente, usando NaOH 1,2 M (sem liquefeito) em elétrodos da rede de níquel, quando comparado com ensaio realizado, com o mesmo eletrólito, mas usando elétrodos de aço. Por conseguinte, a resistência elétrica também é mais baixa, comparativamente com o ensaio usando os elétrodos de aço.

De modo inverso, o ensaio realizado usando a mistura NaOH 1,2 M com 10 % liquefeito em elétrodos da rede de níquel, verificou-se uma ligeira queda na produção da corrente relativamente ao ensaio realizado com o mesmo eletrólito em elétrodos de aço.

### 4.2.3 TESTES NO PROTÓTIPO LABORATORIAL DE 100 W

Existem diversos parâmetros a serem otimizados neste processo, tais como: natureza e concentração do eletrólito, tensão aplicada ao eletrolisador, temperatura e pressão. Devido à complexidade de análise para otimizar o processo, optou-se por fazer uma série de testes para perceber melhor o comportamento de cada um dos parâmetros mencionados anteriormente.

Assim dividiu-se o trabalho em fases:

Numa primeira fase, fez-se variar a concentração de eletrólito. Realizaram-se vários testes, à pressão atmosférica, usando como eletrólito NaOH 1,2M, adicionando diversas concentrações da cortiça liquefeita 2, 5, 10, 15 e 20 %, respetivamente. Em primeiro lugar, começou-se o ensaio com o eletrólito puro, NaOH 1,2 M, para se obter valor de caudal e composições dos gases formados como referência.

O caudal volumétrico foi determinado através da seguinte expressão:

$$Q_v = \frac{Vol}{t} \quad 4.4$$

Onde **Vol** representa o volume medido na proveta e **t** o tempo que demorou esse volume a ser percorrido.

Outro parâmetro importante é a energia consumida no processo ( $E_c$ ), calculada recorrendo a seguinte expressão:

$$E_c = \frac{I \times V}{Q_v} \quad 4.5$$

Sendo **I** representa a intensidade de corrente medida na fonte de alimentação, **V** a tensão aplicada no eletrolisador e **Q<sub>v</sub>** o caudal total de gás produzido.

No processo de produção de gás de síntese, a fonte de carbono é a cortiça liquefeita, sendo o ânodo o responsável pela oxidação do carbono pelo oxigénio. Verifica-se que, além da

formação do monóxido e dióxido de carbono, existem pequenas partículas de carbono que ficam depositada nos elétrodos. O depósito de carbono traduz-se, numa diminuição contínua da intensidade de corrente, e consequentemente o aumento da resistência da célula.

A composição de gás produzido foi determinada por duas vias distintas:

- Com base nos volumes obtidos, para cada componente gasoso analisado, pelo analisador de ORSAT. Como este analisador não permite a determinação do hidrogénio, a sua composição foi assumida como sendo o único componente restante no gás analisado. Assim, recorrendo às seguintes expressões foi possível determinar a composição de gás analisado.

$$\% CO_2 = \frac{V_{CO_2}}{V_T} \times 100 \quad 4.6$$

$$\% O_2 = \frac{V_{O_2}}{V_T} \times 100 \quad 4.7$$

$$\% CO = \frac{V_{CO}}{V_T} \times 100 \quad 4.8$$

$$\% H_2 = 100 - \% CO_2 - \% CO - \% O_2 \quad 4.9$$

Onde % CO, % CO<sub>2</sub>, % O<sub>2</sub> e % H<sub>2</sub> representam as composições volumétricas em monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigénio e hidrogénio de gás produzido, respetivamente e V<sub>T</sub> o volume total de amostra analisada (65 mL).

O cálculo da razão H<sub>2</sub>:CO é efetuado recorrendo à *expressão 4.10*:

$$Razão H_2:CO = \frac{\% H_2}{\% CO} \quad 4.10$$

- Os teores dos gases foram também medidos nos analisadores portáteis de % CO<sub>2</sub> e % O<sub>2</sub>, % CO e % CH<sub>4</sub>.

Porém, os analisadores portáteis têm algumas limitações: O valor máximo que o analisador de oxigénio consegue detetar é 36,7 % e, o analisador de monóxido de carbono é 5%. Por isso, os analisadores precisam de ser calibrados.

A composição dos gases foi analisada recorrendo à técnica de cromatografia gasosa, normalmente utilizado para este fim, do LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia), a fim de validar os resultados obtidos. Na *Tabela 4.27*, estão as condições operatórias utilizadas, para calibrar os resultados.

Tabela 4.27 – Condições de calibração.

V (V)	P (bar)	T (°C)	T <sub>r</sub> (°C)
35	3	70	-
35	3	70	-
35	3	75	-
35	3	80	-
35	4	80	-
35	4	85	-
35	4	90	-
35	4	80	150
35	4	80	200

Tendo em conta os resultados obtidos, construiu-se a curva de calibração (ver *Figura 4.10*):

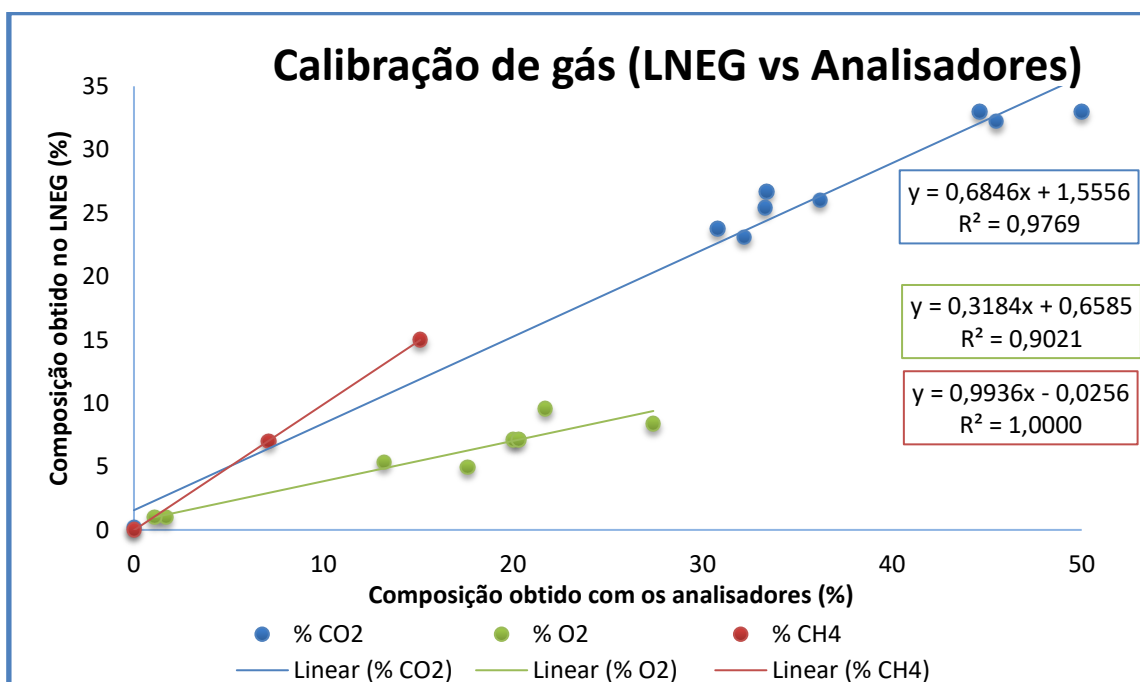


Figura 4.10 – Curva de Calibração dos gases CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Relativamente às composições dos restantes gases,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4$ , obtidos durante o processo foram calibrados, tendo em conta os parâmetros da equação da reta de calibração para cada componente, que se encontram no gráfico da *Figura 4.10*, ou seja:

$$\% \text{CO}_2 = 0,6846 \times \text{CO}_{2\text{Analisador}} + 1,5556 \quad 4.11$$

$$\% \text{O}_2 = 0,3184 \times \text{O}_{2\text{Analisador}} + 0,6585 \quad 4.12$$

$$\% \text{CH}_4 = 0,6846 \times \text{CH}_{4\text{Analisador}} + (-0,0256) \quad 4.13$$

Como foi dito anteriormente o analisador de CO não consegue detetar concentrações acima de 5 % (verificou que a composição de gás aumenta até atingir 5 % e depois não diminui), por isso, conclui-se que a composição de CO gerado no processo pode ser 5 % ou mais.

Tendo em conta a estequiometria da reação global de dissociação da água no processo da eletrólise alcalina da água, a soma total das espécies em  $\text{O}_2$  deve ser 33,33 %. Ou seja, (para 2 moles de água obtém-se 3 moles de gases no produto da reação, 2 mol de hidrogénio e 1 mol de oxigénio, então o teor de oxigénio no gás é igual a um terço do total).

Então a composição real de monóxido de carbono formado gás, é determinado através da seguinte expressão:

$$\% \text{CO} = 33,33 - \% \text{O}_2 - \% \text{CO}_2 \quad 4.14$$

### 4.2.3.1 ELETROLISADOR A: três células de aço, testes preliminares

#### 4.2.3.1.1 Varrimento do caudal com a intensidade de corrente

Foram realizados cinco ensaios, à pressão atmosférica e usando como eletrólito NaOH 1,2 M (sem liquefeito). Na *Tabela 4.28*, estão representadas as variações da densidade de corrente, temperatura do ensaio, caudal volumétrico dos gases produzidos e da energia consumida no processo para as diferentes temperaturas, ao fim de 2 horas de ensaio.

Tabela 4.28 – Registo dos valores do caudal de gás, a energia consumida no processo com a variação da intensidade de corrente, bem como a composição dos gases produzidos.

Nº Ensaio	I (A)	V (V)	J (A/cm²)	Vc (V/cel)	T (°C)	Q (L/h)	Ec (Wh/L)	Analizador ORSAT Composição (% v/v)			
								CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
24	1	7,3	0,040	2,43	60	1,48	4,93	1,44	5,45	4,97	88,14
		8,0		2,67	70	1,40	5,70				
25	1,5	8,9	0,060	2,97	60	2,30	5,81				
		8,5		2,83	70	2,45	5,19				
26	2	9,5	0,080	3,17	60	3,09	6,16				
		9,8		3,27	70	3,48	5,63				
27	2,5	12,2	0,100	4,07	60	4,32	7,06				
		11,0		3,67	70	4,91	5,60				
28	3	10,0	0,120	3,33	60	5,40	5,56	0,32	5,45	0,96	93,27
		12,0		4,00	70	1,76	5,67	0,32	7,85	4,33	87,5
		10,0		3,33	80	2,31	3,61				

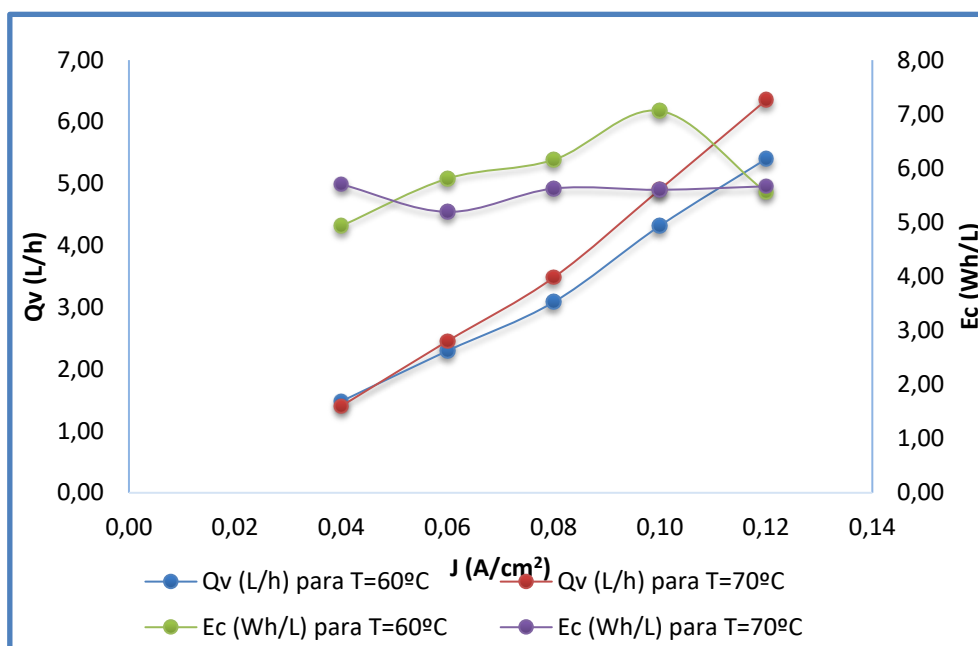


Figura 4.11 – Varrimento do caudal de gás produzido e a energia consumida com densidade de corrente para  $T = 60$  e  $70$  °C.

Analisando a *Figura 4.11*, verifica-se que à medida que a intensidade de corrente aumenta, o caudal de gás produzido aumenta progressivamente, para o eletrólito tanto para a temperatura de 60 e 70 °C. De modo inverso, verifica-se que à medida que a intensidade de corrente aumenta, a energia consumida diminui até atingir a estabilização para a temperatura de 70 °C.

Esse teste serve como referência, porque teoricamente usando o eletrólito sem liquefeito não ocorre oxidação do carbono, ocorrendo a dissociação da água em hidrogénio e oxigénio. Logo teoricamente a composição de CO e CO<sub>2</sub> deveriam ser iguais a zero, uma vez que não existe a fonte de carbono no meio. Porém, a soma total das espécies de O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>) obtidos foi no máximo de 12,5 %, mas tendo em conta a estequiometria da reação de dissociação da água deveria ser 33,3 %. Por esta razão decidiu-se analisar a composição dos gases formados, usando os analisadores portáteis e comparar qual o melhor método de análise.

Então, foram realizados novos testes no eletrolisador A, usando NaOH 1,2M mais 5, 10, 15 % liquefeito, respetivamente. Na *Tabela 4.29*, encontram-se os valores da temperatura, densidade de corrente, caudal e a composição volumétrica dos gases produzidos (usando analisador ORSAT e analisadores portáteis), bem como a energia consumida no processo.

Tabela 4.29 – Densidade de corrente, caudal volumétrico, energia consumida e, a composição dos gases com o analisador de ORSAT e analisadores portáteis, no eletrolisador A, usando como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 5, 10 e 15 % liquefeito, respetivamente.

Nº Ensaio	Eletrólito	T (°C)	Vc (V/cel)	J (A/cm²)	Qv (l/h)	Ec (Wh/l)	Analisador ORSAT Composição (%)			Analisadores portáteis Composição após a calibração (%, v/v)				
							O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
29	NaOH 1,2 M + (5% liq)	60,0	6,40	0,160	6,00	12,80	5,45	4,96	1,44					
30	NaOH 1,2 M + (10% liq)	66,5	10,77	0,080	2,63	24,52	4,97	2,72	0,64	4,10	22,13	7,10	0,00	66,67
31	NaOH 1,2 M + (15% liq)	70,0	9,60	0,100	2,84	25,33	5,45	3,53	6,09	5,37	8,8	19,08	0,00	66,67

Em relação ao ensaio 29, os gases foram analisados apenas no analisador ORSAT, visto que o caudal de gás produzido no eletrolisador foi muito baixa e não permitiu à análise direta nos analisadores portáteis. Para contornar este problema, os gases foram recolhidos nos sacos ou ampolas de vidro preparados para tal, obtendo o caudal de gás suficiente para a análise. Por isso, se conseguiu analisar os gases obtidos nos ensaios 30 e 31.

Relativamente às análises efetuadas no analisador ORSAT, a soma total das espécies de % O<sub>2</sub>, deveria ser 33,3 % o que não acontece. Isto, deve-se à incerteza experimental e do método de análise (ORSAT). As soluções borbulhadoras do analisador, em questão, acabam por saturar por algum tempo ou até mesmo degradarem-se, pelo que há necessidade de substituir, com uma certa frequência, as soluções. Para contornar este problema deve-se fazer uma análise de uma amostra de gás com composição de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO conhecido, de modo a garantir que as soluções ainda não estão operacionais. Tentou-se calibrar o analisador com o ar atmosférico, que tem composição conhecida, mas não se obteve sucesso. Por isso, passou-se a utilizar apenas os analisadores portáteis.

Em relação, aos resultados obtidos utilizando os analisadores portáteis, pode se dizer que foram bastante promissores, podendo afirmar-se que é possível produzir o gás de síntese, através da eletrólise da água, usando liquefeito como fonte de carbono.

É difícil explicar o mecanismo das reações que ocorrem no processo, desde a quebra das ligações presentes no liquefeito (*electrocracking*), até à obtenção do monóxido e dióxido



de carbono, mas pode-se afirmar que, neste ocorre a oxidação do carbono presente no liquefeito com o oxigénio resultante da reação de dissociação da água.

Estranhamente, usando como eletrólito NaOH 1,2M misturado com 15 % liquefeito, obteve-se um teor elevado de dióxido de carbono, 19,08 %, quando comparado com o de 10 %. Talvez a elevada deposição de carbono no ânodo, favoreça a reação de oxidação completa de carbono.

No entanto, devido à diminuição da densidade de corrente, para uma mesma tensão aplicada ao eletrolisador, ou seja, o aumento da resistência elétrica, abriu-se o eletrolisador e verificou que houve a deposição das nanopartículas de carbono nos eletrodos, conforme a *Figura 4.12*.



Figura 4.12 – Depósito de nanopartículas do carbono de biomassa, no interior do eletrolisador.

No entanto, removeu-se o depósito de carbono, lavou-se os eletrodos e fechou-se o eletrolisador. Depois foram testadas as fugas no eletrolisador com azoto e verificou-se a existência de fugas. O eletrolisador foi vedado, aplicou-se a pressão sobre ele e foi então submerso em um tanque com água. Ocorreu a formação de bolhas (de ar), o que significa que houve fuga de gás, foi adicionado cola nesse local do eletrolisador B.

#### 4.2.3.1.2 Traçado da curva de polarização

Na figura 4.13, encontra-se traçado a curva de polarização, para o eletrólito NaOH 1,2 M sem liquefeito e NaOH 1,2 M com 20 % liquefeito no eletrolisador A, à temperatura de 60 °C. Este ensaio foi realizado com o intuito de verificar se o processo em circuito fechado (protótipo experimental), apresenta o mesmo comportamento que em circuito aberto.

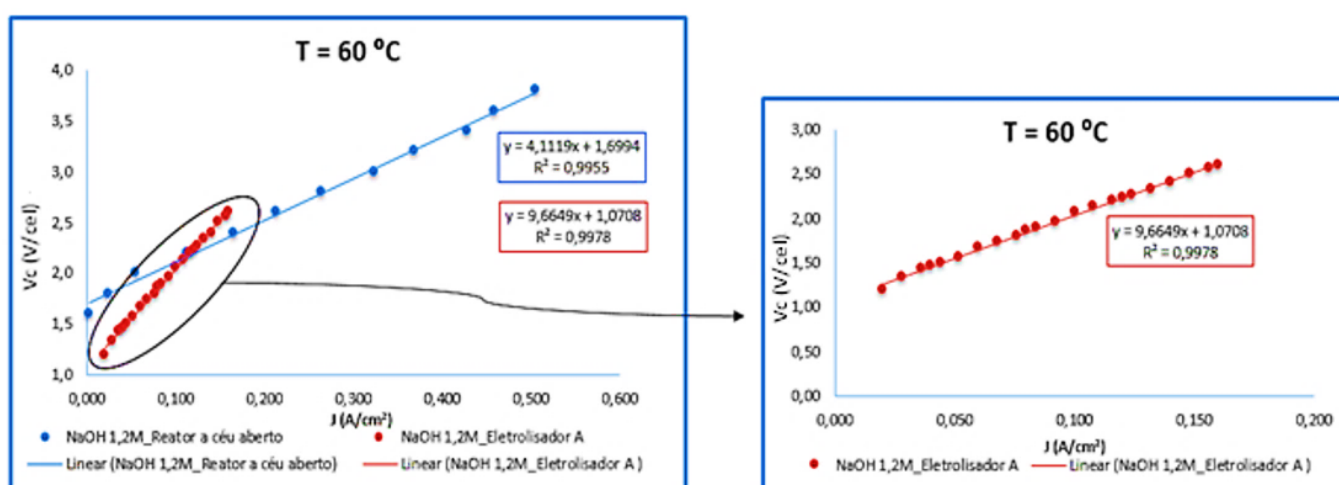


Figura 4.13 – Comparação da curva de polarização, usando NaOH 1,2 M como eletrólito, no reator a céu aberto e no eletrolisador A.

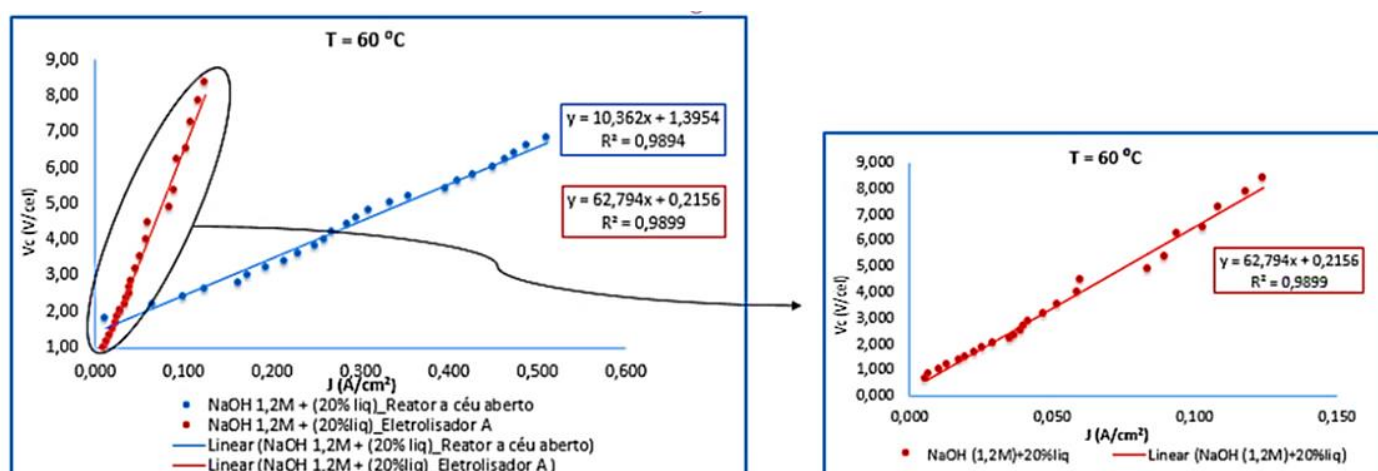


Figura 4.14 – Comparação da curva de polarização, usando NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito, como eletrólito, no reator a céu aberto e no eletrolisador A.

Da análise das *Figuras 4.13 e 4.14*, concluiu-se que, tal como acontece nos ensaios a céu aberto, a densidade de corrente aumenta, à medida que se aumenta a tensão. Porém, apresenta uma resistência à passagem da corrente. Mas vale a pena lembrar que em reator a “céu aberto”, foi usado apenas uma célula, enquanto que no eletrolisador A, foram usadas 3 células. Então, a resistência obtida no eletrolisador A, tem que ser dividida pelo número de células utilizado.

Foi possível verificar ainda que, a oposição à passagem da corrente elétrica é maior, quando se aumenta a percentagem de liquefeito no eletrólito, como era expectável. Visto que o aumento da concentração de liquefeito no eletrólito, diminui consideravelmente a condutividade deste, para cerca de metade da condutividade do eletrólito sem liquefeito (de 200 mS/cm para 100 mS/cm). A formação de espuma e o depósito de carbono nos eléctrodos também contribuem para o aumento da resistência no processo.

Na *Tabela 4.30*, encontra-se os valores da densidade de corrente, o caudal de gás produzido, a composição volumétrica dos gases e ainda, a energia consumida.

Tabela 4.30 – Densidade de corrente, caudal total de gás e a composição dos gases, bem como a energia consumida, no eletrolisador A usando como eletrólito NaOH 1,2M e NaOH 1,2M misturado com 20% liquefeito.

Nº Ensaio	Eletrólito	Bomba (rpm)	T (°C)	Vc (V/cel)	J (A/cm²)	Qv (L/h)	Ec (Wh/L)	Composição após a calibração (% v/v)				
								O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
32	NaOH 1,2 M	40	70	2,33	0,160	6,01	4,66	12,34	0,00	0,00	0,00	87,66
33	NaOH 1,2 M + (20% liq)	5	65	10,73	0,072	2,30	25,22	3,78	10,43	18,88	0,25	66,67

Analisando a *Tabela 4.30*, verifica-se que o caudal de gás produzido para a solução do eletrólito (NaOH 1,2M) sem liquefeito, obteve um caudal maior, do que quando se utiliza o eletrólito com liquefeito. De modo inverso, a energia consumida no ensaio com o eletrólito puro foi bastante inferior à energia gasta quando se utiliza o eletrólito com o liquefeito (20 %). Como foi dito anteriormente, a adição de liquefeito no eletrólito implica uma diminuição da condutividade do mesmo. E ainda, foi necessário aplicar uma maior

tensão ao eletrolisador para se atingir a temperatura pretendida, implicando assim um aumento da energia consumida.

No que respeita à composição dos gases, pode-se verificar que, quase todo o oxigénio resultante da reação de dissociação da água foi oxidado a monóxido e dióxido de carbono, sendo este ultimo obtido em maior quantidade. Tendo em conta estes resultados, pode-se concluir que, para maximizar o teor dessas espécies carbonizadas são necessárias maior quantidade de fonte de carbono no meio e aumentar a temperatura da reação.

Neste processo, em particular, quanto menor for o teor de oxigénio obtido melhor, uma vez que, a existência de oxigénio no gás de síntese produzido, impossibilitaria a realização do passo seguinte proposto pelo projeto (produção de metanol, e outros combustíveis líquidos de alto valor energético) pois, a existência de oxigénio no gás de síntese leva à rápida desativação do catalisador utilizado para produzir metanol, pelo que seria necessário em primeiro lugar proceder à sua eliminação (ou quase) dos constituintes de gás de síntese produzido.

Contudo, constatou-se que ao realizar testes à temperatura pretendida (60–70 °C), o eletrolisador voltou a ter fugas. Por isso, este eletrolisador foi substituído por um outro, de material mais resiste às condições de trabalho.

#### **4.2.3.2 ELETROLISADOR B:** seis células de aço, estudo da temperatura

Substituiu-se o eletrolisador **A**, pelo **B** (com flanges de aço inox e 7 elétrodos de aço), bem como o depósito por outro do mesmo material (acrílico), de maior dimensão (com 4,2 cm de altura e 3,2 cm de diâmetro), com a esperança que o nível da espuma se estabilizasse e conseguiu-se realizar ensaios sem interrupções.

Em primeiro lugar foi feita a decapagem dos elétrodos solução ácida, à base de HCl (ácido clorídrico) a 10 %, para a remoção de camadas de óxidos, carbono superficial ou outras impurezas sólidas. De seguida, foram lavadas com água, secas e introduzidas no

eletrolisador. Posteriormente, testaram as fugas com o azoto e com auxílio de um multímetro (da marca *Kaise*), verificou-se se havia curto-circuito no eletrolisador.

#### 4.2.3.2.1 Influência da temperatura

Como se sabe a temperatura é conhecida como um dos parâmetros mais importante no consumo da energia elétrica de um determinado eletrolisador. De um modo geral, a eletrólise é mais eficiente para temperaturas mais elevadas. Este comportamento pode ser analisado de acordo com as características termodinâmicas da molécula da água, em que a energia da reação diminui com o aumento da temperatura.

Foram realizados seis ensaios e na *Tabela 4.31*, estão representados os valores da temperatura, densidade de corrente, caudal e composição volumétrica dos gases, bem como a energia consumida obtida, para cada ensaio.

Tabela 4.31 – Densidade de corrente, o caudal de gás, a composição dos gases e a energia consumida no processo, usando como eletrólito NaOH 1,2M misturado com 5, 10 e 20% liquefeito no eletrolisador B, respetivamente.

Nº Ensaio	Eletrólitos	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	bomba (rpm)	T (°C)	Vc (V/cel)	J (A/cm <sup>2</sup> )	Qv (l/h)	Ec (Wh/l)	Composição após a Calibração (%, v/v)				
									O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
34	NaOH 1,2 M	1,010	40	56,0	2,75	0,200	16,62	3,972	12,34	0,00	0,00	0,00	87,66
35	NaOH 1,2 M + (5% liq)	-	5	50,0	2,57	0,065	1,26	15,942	12,34	20,99	0,00	0,00	66,67
36	NaOH 1,2 M + (10% liq)	1,014	5	70,0	4,40	0,075	4,15	9,533	8,65	24,68	0,00	0,00	66,67
37	NaOH 1,2 M + (10% liq)	1,014	40	70,0	2,55	0,200	3,24	18,89	12,34	20,99	0,00	0,00	66,67
38	NaOH 1,2 M + (10% liq)	1,014	10	80,0	5,37	0,080	3,17	15,24	7,98	25,32	0,00	0,034	66,67
39	NaOH 1,2 M + (20% liq)	-	5	70,0	5,37	0,075	2,04	23,703	12,34	20,99	1,83	0,00	66,67

No ensaio 35, utilizando a mistura de NaOH 1,2 M com 5 % liquefeito, verificou-se a formação de espuma não permitindo realizar ensaios acima dos 1,5 A (15,4 V), com

recirculação ao mínimo, cuja temperatura não ultrapassou 50 °C. No entanto, a amostra foi analisada (duas vezes) nos analisadores e obteve-se 0,00 % para CO e CO<sub>2</sub> e, 36,7 % para O<sub>2</sub>. Nestas condições (baixa corrente e temperatura) ainda não se verifica oxidação de carbono.

Relativamente aos ensaios 34 e 35, não se conseguiu atingir a temperatura pretendida, T= 70 °C. Contudo constatou-se que houve também a dissipação do calor no eletrolisador e no depósito, pelo que foi necessário um isolamento térmico adequado. Para tal, usou-se lã de rocha que é um material com uma elevada resistência térmica perante os desafios mais exigentes, no que diz respeito à temperatura.

Após o isolamento térmico adequado (ver o protótipo laboratorial, na *Figura A.1*), foi realizado o teste usando NaOH 1,2M mais 10 % liquefeito e, conseguiu-se atingir rapidamente a temperatura pretendida (70 °C) como se pode verificar na *Figura 4.15*.

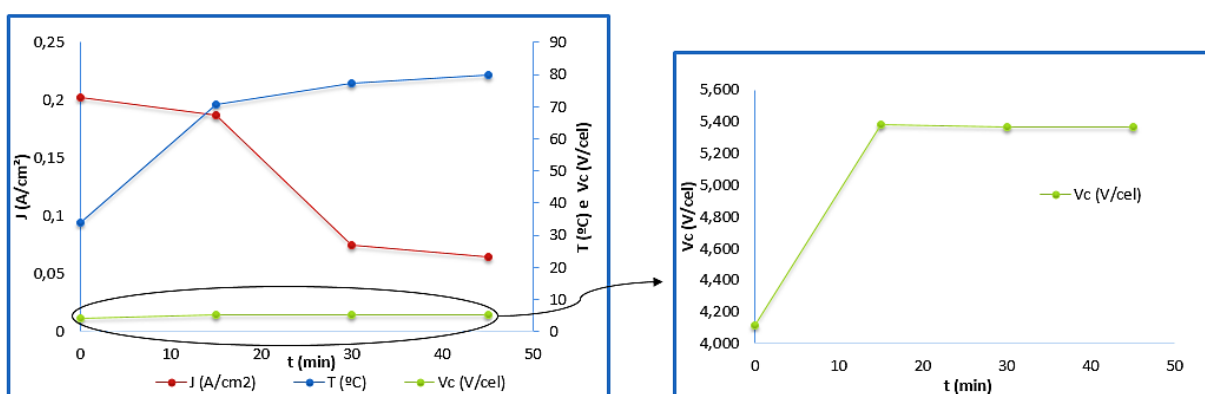


Figura 4.15 – Comportamento da densidade de corrente, tensão aplicada e da temperatura ao longo do tempo, usando como eletrólito a mistura entre NaOH 1,2 M e liquefeito (10 %) no eletrolisador B (ensaio 37).

Da análise da *Figura 4.15*, verifica-se que nos primeiros 45 minutos do ensaio se conseguiu atingir a temperatura pretendida. De modo inverso, verifica que a densidade de corrente diminui ao longo do tempo e a tensão aplicada aumenta rapidamente, até atingir a tensão máxima da fonte da alimentação (32 V) e, depois manteve-se constante.

Teoricamente, a realização de processos de eletrólise a temperaturas mais elevadas mostra uma menor exigência na tensão aplicada, a fim de alcançar os mesmos níveis da densidade de corrente. Porém, este fato é visível claramente para o ensaio 37, visto que,

para a temperatura de 70 °C, usando como eletrólito NaOH 1,2M com 10 % liquefeito foi necessário 2,55 V/cel para produzir uma densidade de corrente igual a 0,200 A/cm<sup>2</sup>, semelhante ao eletrólito sem liquefeito. O que não se verifica nos ensaios 36 e 38, usando o mesmo eletrólito, uma vez que houve a necessidade de diminuir a rotação da bomba de 40 para 5 e 10 rpm, respetivamente, devido à formação da espuma no depósito de circulação. É possível constatar que a rotação da bomba influencia muito este processo, ou seja, quanto maior for a rotação, menor será a exigência da tensão aplicada ao eletrolisador para produzir a densidade de corrente pretendida e o sistema atinge mais rapidamente a temperatura pretendida.

Verificou-se ainda que, para a mesma intensidade de corrente fornecida ao eletrolisador, a tensão aplicada aumenta para o máximo fonte da alimentação. O que significa que houve também a formação de depósito de carbono nos elétrodos. Passou-se a medir a massa volúmica do eletrólito, no início e no fim de cada ensaio, com o intuito de verificar se ocorre ou não alguma modificação na constituição do eletrólito.

Inesperadamente, verificou que a formação de espuma se verifica a baixas concentrações de liquefeito. Por exemplo, para o eletrólito NaOH 1,2M sem liquefeito e para a solução eletrolítica NaOH mais 5 e 10 % de liquefeito, a formação da espuma ocorre à temperatura superior 33 °C, enquanto que para o eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, a espuma se forma a partir de 70 °C.

No que respeita ao caudal de gás produzido, obteve-se um caudal mais elevado para o eletrólito “puro” (NaOH 1,2 sem liquefeito), do que quando misturado com o liquefeito e ainda, a energia consumida no processo foi bastante inferior do que este eletrólito misturado com o liquefeito. Como era esperado, visto que são grandezas, inversamente proporcionais (ver *equação 2.5*).

Verifica-se também que, a rotação da bomba influencia bastante as condições de teste utilizados. Ou seja, quando maior for a rotação da bomba utilizado, menor será a tensão necessária para que a reação ocorra e conseqüente menor será a energia. Porém, devido à formação da espuma no depósito de circulação do eletrólito, em alguns ensaios houve a necessidade de trabalhar com a recirculação mínima (5 rpm).



Analisado ainda a *Tabela 4.32*, verifica-se a solução de eletrólito que conduziu a melhores resultados foi o NaOH misturado com 20 % de liquefeito, obteve um caudal de 2 L/h e os teores de oxigénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono foram, respetivamente, 12,34, 20,99 e 1,83 %. Em contraste, a energia gasta no processo foi superior (23,7 Wh/L) do que quando se utiliza, como a solução de eletrólito, a mistura de NaOH com menores percentagens de liquefeito.

#### 4.2.3.3 ELETROLISADOR C: seis células de rede de níquel, minimização do depósito de carbono

A formação do depósito de Carbono é problema, que foi verificado durante a realização de quase todos os ensaios. Por isso, substituiu-se os elétrodos de aço, pelos elétrodos da rede de níquel, com intuito de minimizar a formação do depósito. Como a rede de níquel consiste numa malha de dimensões menores e o eletrólito consiga atravessar a rede sem depositar demasiadas nanopartículas de carbono sobre os elétrodos. Na *Figura 4.16*, estão representadas as variações da tensão aplicada e temperatura ao longo do tempo, usando NaOH 1,2M sem liquefeito, para a intensidade de corrente de 4A e rotação da bomba de 30 rpm.

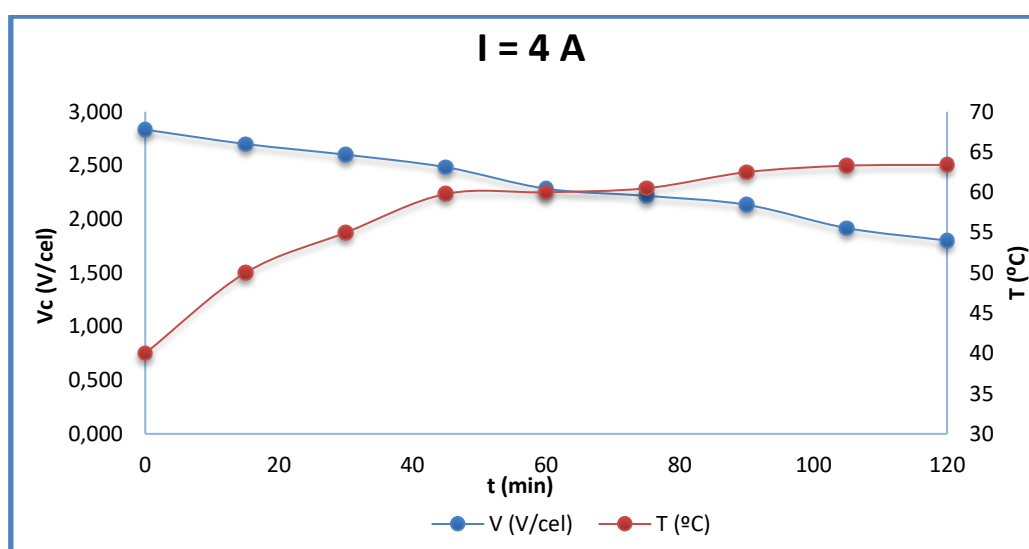


Figura 4.16 – Comportamento da tensão e da temperatura ao longo do tempo de ensaio usando NaOH 1,2 M como eletrólito, no eletrolisador C.



Para este ensaio foi também traçado a curva de polarização, para estudar a variação entre a tensão e da densidade de corrente. Para saber qual o melhor tipo e material de elétrodo utilizados neste trabalho experimental, comparou-se a curva de polarização traçada neste eletrolisador, com a curva traçada no eletrolisador A, para as mesmas condições de testes, mas usando os elétrodo de aço.

Na *Figura 4.17*, encontra-se representada graficamente as curvas de polarização traçadas, nas mesmas condições operatórias (temperatura de 60 °C, pressão de 1bar e usando o eletrólito NaOH 1,2 M), no eletrolisador A e C.

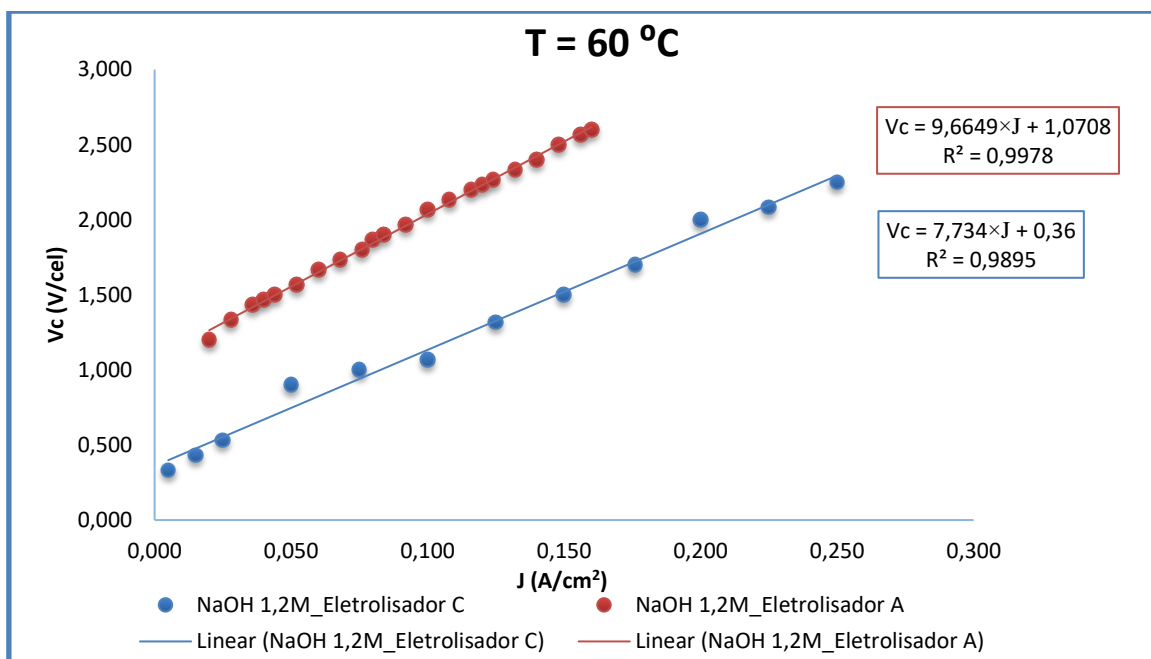


Figura 4.17 – Comparação da curva de polarização, usando como eletrólito NaOH 1,2 M obtida nos eletrolisadores A e C.

De igual modo, na *Figura 4.18*, estão representadas as variações da tensão aplicada e temperatura ao longo do tempo, usando o eletrólito entre NaOH 1,2M e o liquefeito (10%), para a intensidade de corrente de 4A e rotação da bomba de 30 rpm. Também foi comparada a curva de polarização traçada neste eletrolisador, com a curva traçada no eletrolisador A, para as mesmas condições de testes, mas usando elétrodo de aço.

Na Figura 4.19, encontram representadas graficamente a curva de polarização traçadas.

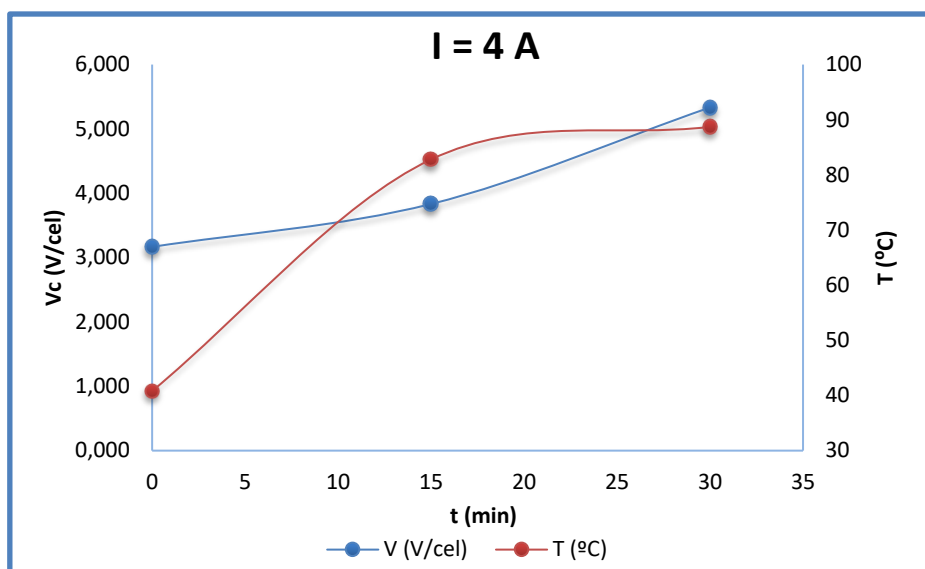


Figura 4.18 – Comportamento da tensão e da temperatura ao longo do tempo de ensaio, usando NaOH 1,2 M misturado com 10% liquefeito como eletrólito, no eletrolisador C.

Como já foi dito, ao dividir a tensão pela densidade de corrente, todas as resistências podem ser unificadas, obtendo uma resistência total. No entanto, a perda de energia devido à resistência de transferência de iões no eletrólito se torna mais significativa para densidade de corrente mais elevadas.

Diminui-se a rotação da bomba de 30 para 12 rpm, devido à formação da espuma que se traduz no aumento do nível do depósito. A partir do terceiro ponto, a intensidade de corrente diminui (de 4,00 passou a 3,00 A) e a tensão aumentou para o máximo da fonte de alimentação (32 V). A partir desse ponto, inverteu-se a polaridade e esperou-se 2 minutos. Após 2 minutos a intensidade de corrente foi de  $I = 3,0$  A ( $V = 32$  V) e  $T = 91,1$  °C. Desligou-se a fonte de alimentação e deixou-se arrefecer até 70 °C. Nota-se que a partir de 80 °C, houve uma diminuição da formação da espuma e o nível do depósito se estabilizou.

No entanto, verificou-se uma pequena melhoria da produção da densidade de corrente, usando NaOH 1,2 M (sem liquefeito) em elétrodos da rede de níquel, em relação ao teste realizado como o mesmo eletrólito em elétrodos de aço. Com NaOH 1,2 M misturado

com 10% liquefeito em elétrodos da rede de níquel, verificou-se uma ligeira queda na produção da densidade de corrente, relativamente ao teste realizado com o mesmo eletrólito em elétrodos de aço.

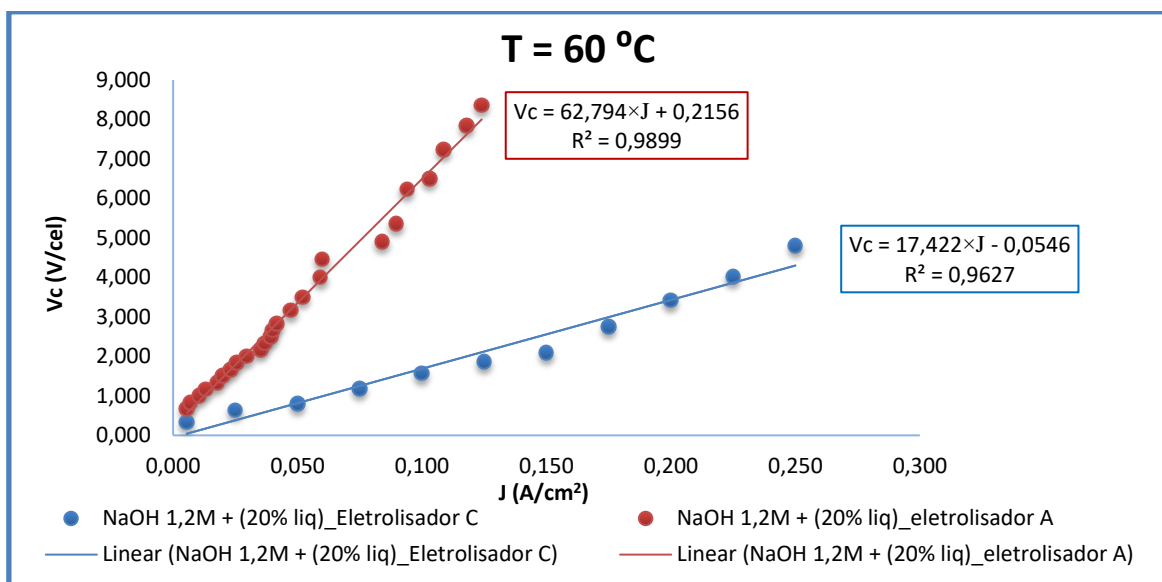


Figura 4.19 – Comparação da curva de polarização, do eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito, obtida nos eletrolisadores A e C.

No final deste ensaio (ensaio 41), a tensão aplicada ao eletrolisador aumentou de 18,8 para 32,2 V (máximo da fonte de alimentação), para a mesma intensidade de corrente (2A) significa que houve depósito de carbono nos elétrodos da rede níquel, tal como tinha ocorrido nos elétrodos de aço, durante o ensaio inverteu-se a polaridade de 3 em 3 minutos, sensivelmente. Não ocorreu a formação de espumas durante a realização deste ensaio.

Na *Tabela 4.32*, estão os valores da temperatura, densidade de corrente, o caudal e a composição volumétrica dos gases e ainda, a energia consumida para cada ensaio.

Tabela 4.32 – Caudal de gás, a composição dos gases, bem como a energia consumida e a densidade de corrente obtidos, no eletrolisador C.

Nº Ensaio	Eletrólitos	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Bomba (rpm)	T (°C)	Vc (V/cel)	J (A/cm <sup>2</sup> )	Qv (L/h)	Ec (Wh/L)	Composição após a Calibração (%, v/v)				
									O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
40	NaOH 1,2 M	1,010	40	60,0	2,00	0,200	4,50	10,667	12,34	0,00	0,00	0,00	87,66
41	NaOH 1,2 M + (10% liq)	1,014	12	70,0	5,33	0,200	4,00	32,000	12,34	17,99	2,99	0,01	66,67
42	NaOH 1,2 M + (20% liq)	1,024	30	70,0	3,13	0,100	2,08	18,104	7,89	19,91	5,53	0,00	66,67

Para o ensaio 40, como era espectável, os teores de monóxido de carbono e dióxido de carbono fossem nulos, visto que, não existe nenhuma fonte de carbono no meio, ocorrendo apenas a reação de separação da água em hidrogénio e oxigénio.

Verifica-se que à medida que se aumenta a concentração de liquefeito no eletrólito, o caudal de gás diminui. Novamente, é possível constatar que a rotação da bomba influencia a tensão aplicada ao reator, a densidade de corrente, o caudal de gás produzido, bem como a energia consumida no processo. Porém, devido à formação da espuma no depósito de circulação do eletrólito, no ensaio 41, houve a necessário de diminui a velocidade de circulação do eletrólito de 40 rpm para 12 rpm. Por isso, a energia gasta no processo foi bastante superior aos outros ensaios apresentados na *Tabela 4.32*.

No que respeita à composição dos gases, verifica-se novamente que a mistura entre NaOH 1,2M e 20 % liquefeito conduziu a melhores resultados, uma vez que, para temperatura igual a 70 °C e uma densidade de corrente de 0,10 A/cm<sup>2</sup> obteve-se um caudal de 2,10 L/h e a composição de oxigénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono foram 7,89, 19,91, 5,53 %, respetivamente.

Como foi acima referido, durante a realização desses ensaios ocorreu mesmos problemas obtidos, quando se utilizou elétrodos de aço, ou seja, verificou-se a formação da espuma e depósito de carbono. Formou-se uma película/lama nos elétrodos de ânodo, que pressupondo que seja carbono (foi feito, posteriormente, um teste para caracterizar essa lama), que se traduz numa perda significativa de condutividade e da densidade de corrente. Usou-se a rede de níquel esperando que a circulação do eletrólito através do eletrodo reduzisse a formação desta película, mas não foi o que aconteceu.

A perda de eficiência devido à formação de depósito nas superfícies dos elétrodos pode ser considerada como principal contribuição para o aumento da resistência no processo e, consequentemente a perda da energia no processo. Portanto, minimizar o efeito da formação de depósito de carbono traz melhoria da eficiência do eletrólise. Para além da deposição de carbono, após a abertura do eletrolisador, verificou que houve a decomposição da rede de níquel, por isso e substituiu-se estes elétrodos por elétrodos de aço.

#### **4.2.3.1 ELETROLISADOR D: oito células de aço, Otimização do processo**

Então, substituiu-se os elétrodos de rede de níquel, novamente por elétrodos de aço, de área igual a 20 cm<sup>2</sup> cada um. Fechou-se o eletrolisador, fez-se o isolamento elétrico com borracha sintética e os parafusos também foram envolvidos com manga termo retrátil. Depois, envolveu-se o eletrolisador com lã de rocha para evitar a dissipação do calor (isolamento térmico).

Substituiu-se o tubo cilíndrico (acrílico) do depósito de circulação do eletrólito pelo tubo de aço (de altura 5,3 cm e diâmetro 3,5 cm), o que impossibilita a visualização do interior do depósito. Por outro lado, o tubo de aço é mais resistente à pressão e adicionou-se ao circuito de gás uma válvula diferencial de pressão (à saída do depósito de circulação do eletrólito), com o intuito de estabilizar a espuma num nível mais adequado no depósito, de modo a não interromper os ensaios.

Também foi feita a decapagem dos elétrodos solução ácida, à base de ácido clorídrico (10 %), para a remoção de camadas de óxidos, carbono superficial ou outras impurezas sólidas.

#### 4.2.3.1.1 Influência da pressão

O medidor da pressão usado, neste trabalho dá a indicação da pressão relativa no interior do sistema ( $P_r$ ), pelo que foi necessário converte-lo para pressão absoluta ( $P_a$ ). Para tal, recorreu-se a seguinte expressão:

$$P = P_a = P_r + P_{atm} \quad 4.15$$

Na *Figura 4.20*, está representado graficamente o comportamento da densidade de corrente e da temperatura, ao fim de 2 horas de ensaio, à pressão atmosférica.

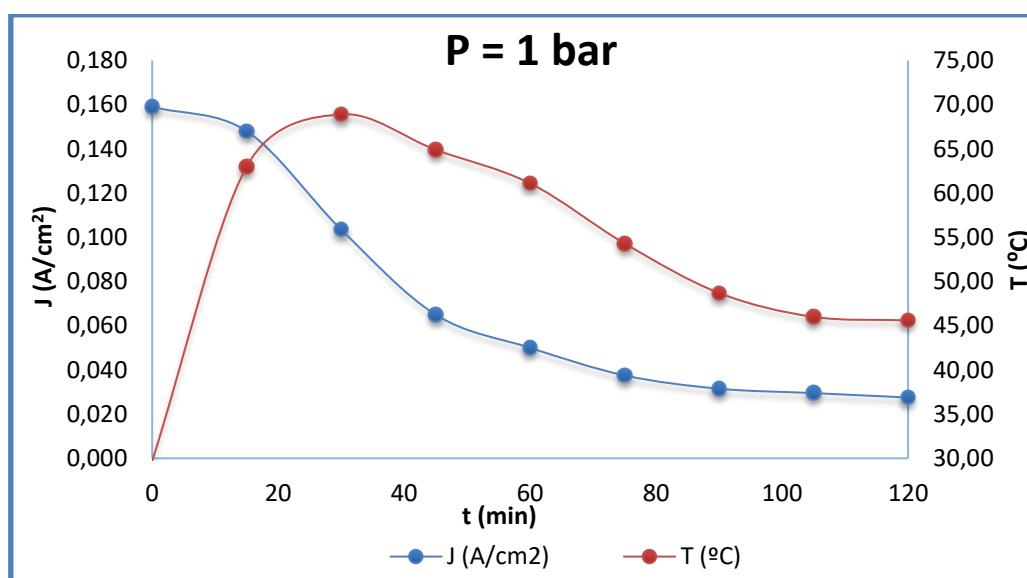


Figura 4.20 – Comportamento da densidade de corrente e, da temperatura ao longo do tempo à pressão atmosférica.

Na *Figura 4.20*, verifica-se que para a solução eletrolítica NaOH 1,2M misturado com 20% liquefeito, a densidade de corrente diminui até atingir estabilização, ao fim de 2 horas. A temperatura também até cerca de 70 °C e diminui até se estabilizar.

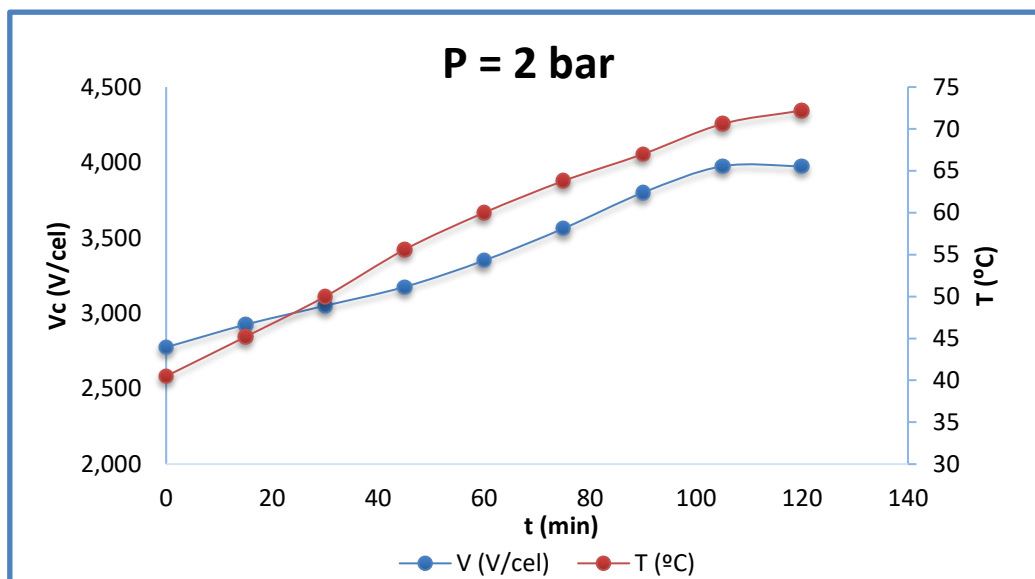


Figura 4.21 – Variação da tensão aplicada por célula, para a pressão de 2 bar, ao fim de 2 horas de ensaio.

Em contraste, pela análise da *Figura 4.21*, verifica-se que a tensão aplicada ao reator de gás de síntese, aumenta ao longo do tempo e, a temperatura apresenta o mesmo comportamento.

Na *Tabela 4.33*, encontram-se os valores do caudal total do gás produzido e, a composição dos gases após a calibração dos valores medidos com os analisadores portáteis, realizando diferentes ensaios com o eletrólito NaOH 1,2M misturado com 20% liquefeito, no eletrólizador D.

Tabela 4.33 – Registo dos valores de caudal e composição dos gases nos analisadores portáteis, bem como a energia consumida e a densidade de corrente, no eletrolisador D, usando o eletrólito NaOH 1,2M com 20 % liquefeito.

Nº Ensaio	Eletrólitos	k (mS/cm)		pH		ρ (g/cm³)									Composição após a Calibração (% v/v)			
		k <sub>i</sub>	k <sub>f</sub>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	ρ <sub>i</sub>	ρ <sub>f</sub>	Pr (bar)	Bomba (rpm)	I (A)	V (V)	T (°C)	Vol (mL)	t (s)	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
43	NaOH 1,2M + (20% liq)	108,5	430	14,0	11,2	1,024	1,039	0,0	30	2	32,2	70	20	998	0,0	23,1	0,62	0,00
44	NaOH 1,2M + (20% liq)	91,0	43,0	14,0	11,2	1,015	1,042	1,0	30,0	2,0	31,8	70,0	20,0	1616	1,0	23,4	5,0	0,00
45	NaOH 1,2M + (20% liq)	91,0	43,0	14,0	11,2	1,015	1,042	0,5	30,0	2,0	31,8	70,0	20,0	2019	0,8	26,5	5,0	0,00
														2020				

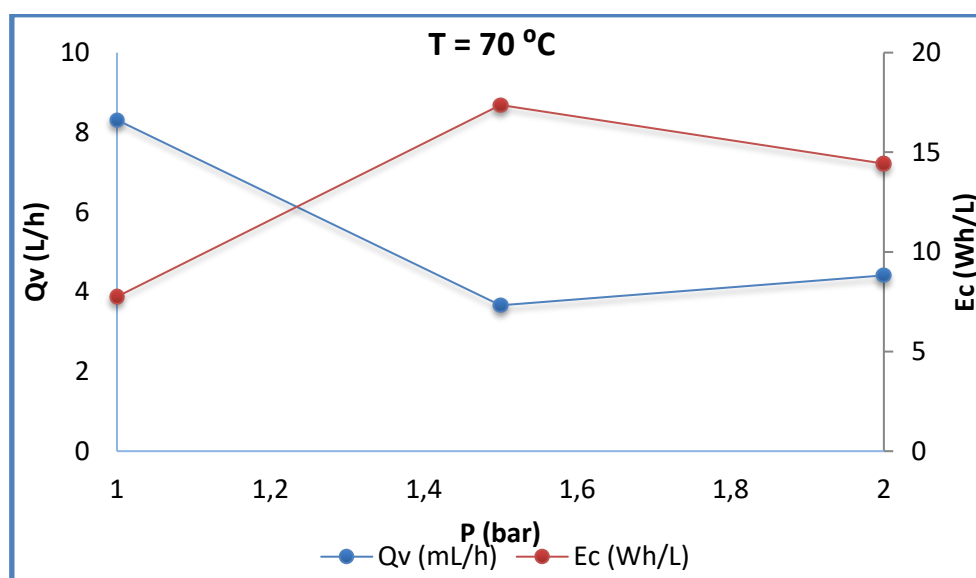


Figura 4.22 – Influência da pressão, no caudal do produzido e na energia consumida, para o eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20% liquefeito, à temperatura de 70 °C.

Neste caso, em particular, o aumento da pressão leva a um maior consumo da energia e uma diminuição do caudal de gás produzido, em comparação com os resultados obtidos, à pressão atmosférica. Porém, com o aumento da pressão conseguiu-se estabilizar o nível da espuma no depósito, a partir da qual o eletrólito circula no sistema, uma vez que o aumento da pressão, leva a uma redução do diâmetro das bolhas de gás produzido.



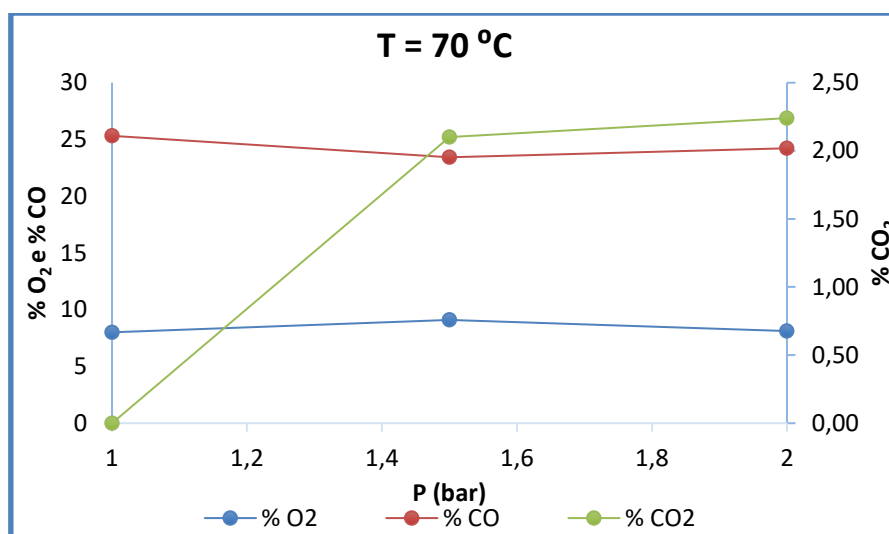


Figura 4.23 – Influência da pressão na composição dos gases produzidos, usando NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito como eletrólito, à temperatura de 70 °C.

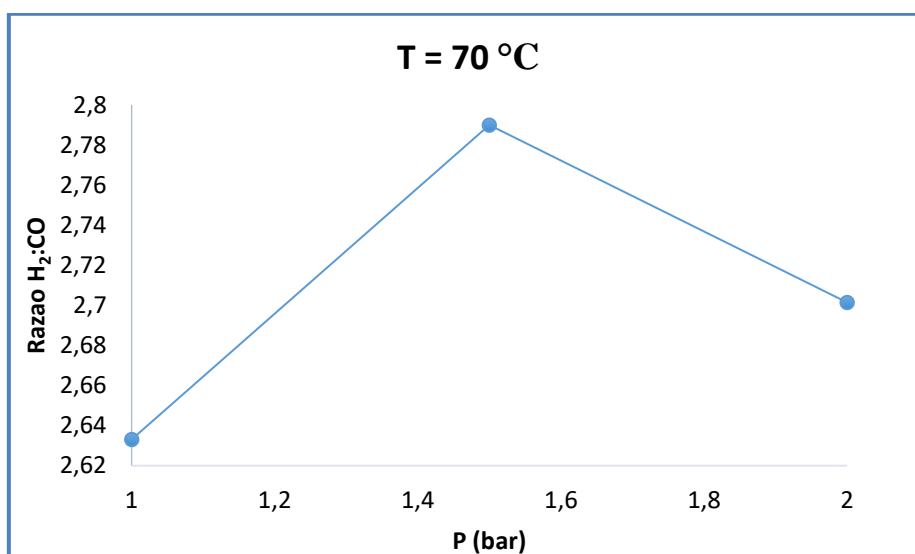


Figura 4.24 – Influência da pressão razão H<sub>2</sub>:CO, para o eletrólito NaOH 1,2 M mais 20 % liquefeito, à temperatura de 70 °C.

Pela análise da *Figura 4.23*, verifica-se uma diminuição da composição de monóxido de carbono, ao fim de 2 h de reação, à medida que a pressão aumenta até 2 bar. Deste modo, a composição de monóxido de carbono, é máxima à pressão atmosférica. De modo inverso, a formação de dióxido de carbono aumenta, à medida que se aumenta a pressão até 2 bar. Conclui-se que, o aumento da pressão favorece a reação de oxidação completa do carbono, ou seja, com o aumento da pressão, o tempo de residência dos gases no

eletrolisador é maior, o que levar-se-ia à conversão de algum monóxido de carbono em dióxido de carbono. No que diz respeito ao teor de oxigénio, este aumentou ligeiramente com a pressão, no entanto, a sua variação não foi significativa.

Tendo novamente em consideração as reações que ocorreram no ânodo, verifica-se que a oxidação parcial é favorecida à pressão atmosférica. Ao favorecer a oxidação parcial, está-se a limitar a reação de oxidação completa, o que teoricamente, levaria a um menor teor em dióxido de carbono. Tal comportamento é verificado. Pode-se também concluir que, a formação de dióxido de carbono apenas ocorre para teores de oxigénio muito significativos e, eventualmente, com condições termodinâmicas mais favoráveis. No entanto, para os objetivos deste trabalho, interessa ter teores baixos em dióxido de carbono. Por outro lado, para teores inferiores de oxigénio verifica-se um aumento significativo do teor de monóxido de carbono, o que seria de se esperar.

Pela análise da *Figura 4.24*, verifica-se um aumento da razão  $H_2:CO$ , à temperatura de 70 °C, quando se aumenta a pressão de 1 para 2 bar. Este comportamento é comprovado pela formação de monóxido de carbono, uma vez que, quanto maior for a composição em monóxido de carbono, menor será a razão  $H_2:CO$ . Este parâmetro, é muito importante para o próximo passo do projeto, a produção de biocombustíveis sintéticos, porque depende da estequiometria da reação, para a obtenção de cada um dos biocombustíveis produzido, a partir do gás de síntese. A melhor razão obtida entre  $H_2$  e  $CO$  foi 2,63 (à pressão atmosférica). É adequado para a produção de metanol, com algum excesso de hidrogénio. Por exemplo, para produzir metano, pela síntese de Sabatier, será necessário otimizar o processo, de forma a maximizar a produção de dióxido de carbono e, a razão mínima entre  $H_2$  e  $CO$  é de 0,25.

Como já referido, nos últimos ensaios efetuados, foram pesados ambos os elétrodos de aço antes de cada ensaio e, após as 2 h de realização dos mesmos. Com estas pesagens, é possível o cálculo do ganho de massa ocorrida no cátodo, no ânodo e, nos restantes elétrodos ( $e_1$  a  $e_7$ ), de acordo como a *Tabela 4.34*.

Tabela 4.34 – Valores das massas do depósito de carbono, nos elétrodos depois da realização dos três últimos ensaios, no eletrolisador D.

	<b>m (g)</b>
<b>Base (cátodo)</b>	0,02
<b>tubo cilíndrico</b>	0,02
<b>e<sub>1</sub></b>	0,11
<b>e<sub>2</sub></b>	0,05
<b>e<sub>3</sub></b>	0,35
<b>e<sub>4</sub></b>	0,67
<b>e<sub>5</sub></b>	0,13
<b>e<sub>6</sub></b>	0,21
<b>e<sub>7</sub></b>	0,25
<b>Topo (ânodo)</b>	0,02

Somando a massa recolhida em cada um dos elétrodos, obteve-se um valor total da massa húmida de 1,83 g. De seguida, foi seca na estufa a 120 °C e, encaminhada para análise no FT-IR.

Por fim, foram realizados os ensaios com o eletrólito NaOH 0,4 M após 16 horas de trabalho (4 dias) no eletrolisador de 1 kW, usando elétrodos de grafite (I=15 A, P=5 bar e T=70-80 °C), no protótipo laboratorial de potência igual a 100 W (eletrolisador D) em elétrodos de aço, para estudar a possibilidade de reutilizar este eletrólito. Durante o processo da eletrólise, o carbono que se liberta da grafite e se deposita no eletrólito, tem influência na capacidade das espécies condutoras do eletrólito, visto que, nesse caso, a grafite é condutora.

Pretendeu-se, reproduzir as mesmas condições experimentais de ensaios feitos anteriormente, com temperatura de 70 °C, intensidade de corrente a variar de 2 a 3A, pressão entre 1 a 2 bar e, a duração de ensaio, cerca de 2 horas. Mediu-se, previamente a condutividade, pH e densidade da solução antes de se realizar os ensaios no eletrolisador D e os valores obtidos estão na *Tabela 4.35*.

Na *Figura 4.25*, encontra-se representado o comportamento da densidade de corrente produzida, ao longo do tempo, bem como a influência da pressão.

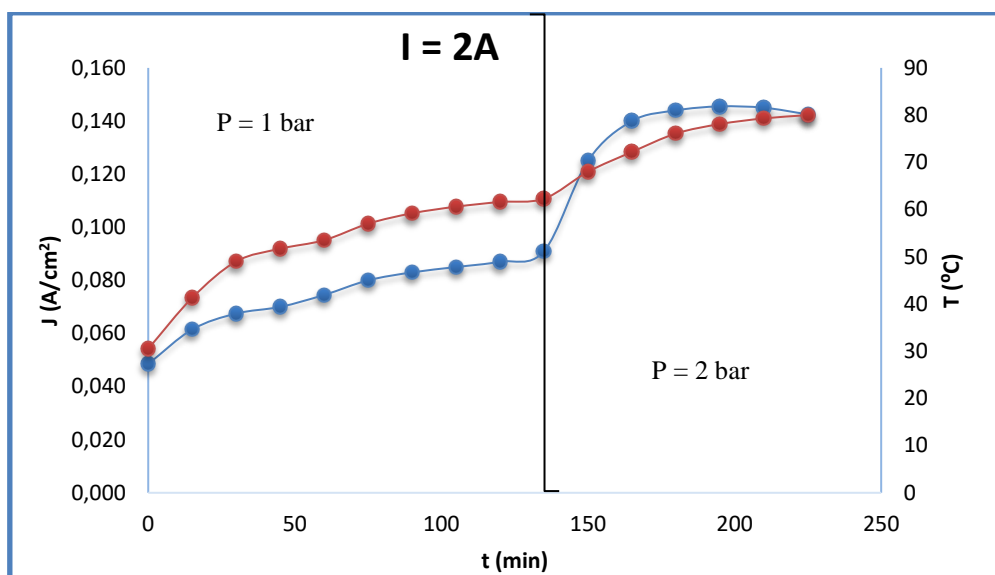


Figura 4.25 – Variação da densidade de corrente, ao longo do tempo.

Pela análise da *Figura 4.25*, verifica-se que, à medida que a reação decorre, a densidade de corrente aumenta ao longo do tempo e, quando se aumenta a pressão de 2 bar, a densidade de corrente aumenta rapidamente, continuando até à estabilização. De igual modo, a temperatura apresenta o comportamento.

Tabela 4.35 – Registo dos valores de caudal, a energia consumida, bem como a composição dos gases, usando como eletrólito NaOH 0,4M + (%C grafite) no eletrolisador D.

Nº Ensaio	Eletrólitos	$\rho$ (g/cm³)	P (bar)	bomba (rpm)	T (°C)	Vc (V/cel)	J (A/cm²)	Qv (L/h)	Ec (Wh/l)	Composição após a Calibração (% v/v)					
										O₂	CO	CO₂	CH₄	H₂	H₂:CO
46	NaOH 0,4 M + (% C)	0,984	1,0	30	70	4,01	0,085	5,02	10,863	12,34	18,74	2,24	0,01	66,67	3,56
47	NaOH 0,4 M + (% C)	0,984	1,5	30	80	4,01	0,145	8,64	10,774	12,34	18,95	2,03	0,01	66,67	3,52
				30	70	4,01	0,125	8,31	9,660	12,34	19,01	1,97	0,01	66,67	3,51
48	NaOH 0,4 M + (% C)	0,984	2,0	30	70	4,01	0,125	9,00	8,917	12,34	19,13	1,83	0,03	66,67	3,49
				30	80	4,01	0,145	10,8	8,619	12,34	19,15	1,83	0,01	66,67	3,48

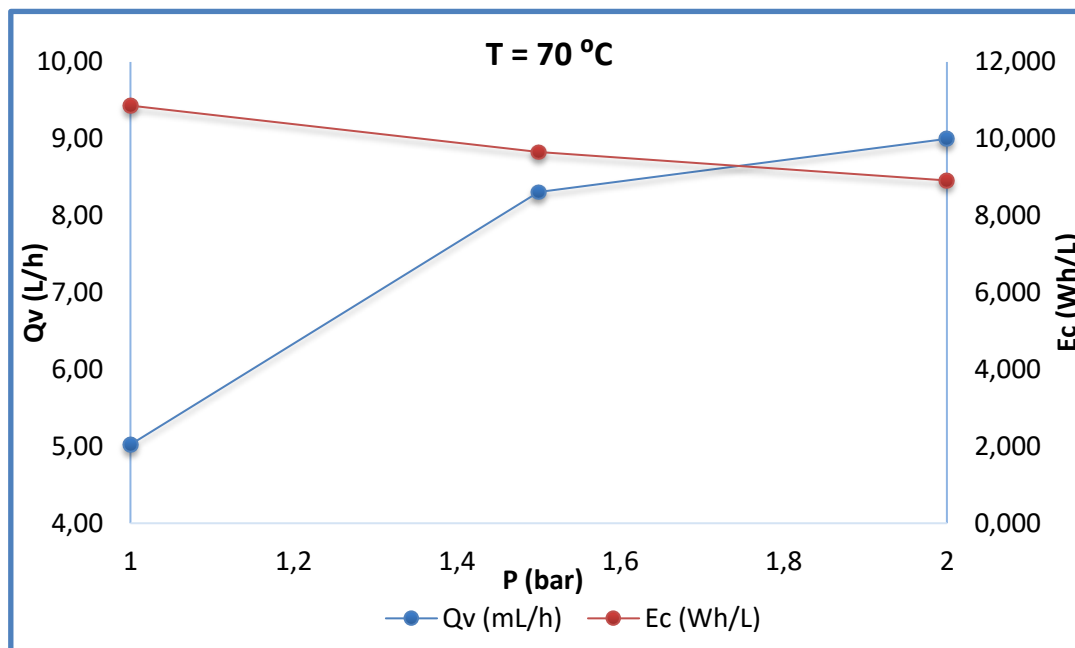


Figura 4.26 – Influência da pressão, no caudal de gás produzido e na energia consumida, para NaOH 0,4 M + (% C grafite), à temperatura de 70 °C.

De acordo com a análise dos resultados, representados na *Figura 4.26*, o aumento da pressão leva a um menor consumo de energia, visto que a eletrólise da água, a pressão elevada pode levar a uma diminuição da energia necessária para a compressão dos gases formados. Por outro lado, o caudal aumenta com o aumento da pressão, tal como seria desejado.

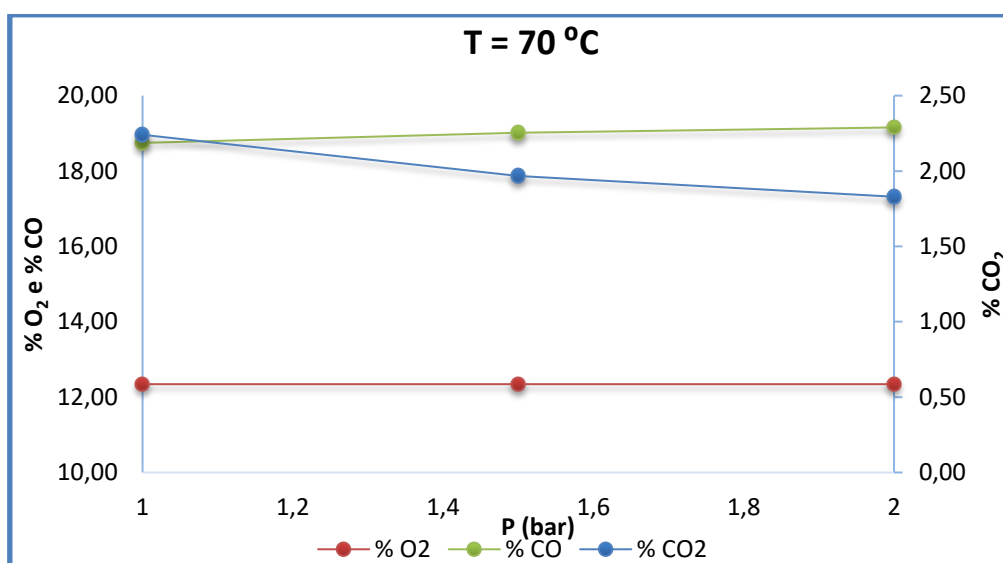


Figura 4.27 – Influência da pressão na composição dos gases produzidos, para NaOH 0,4 M + (% C grafite), à temperatura de 70 °C.

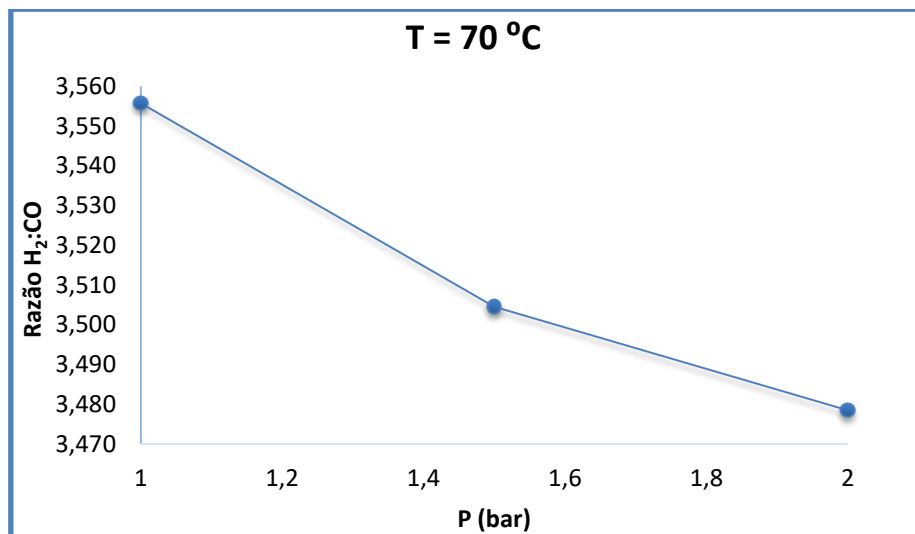


Figura 4.28 – Estudo da influência da pressão na razão H<sub>2</sub>:CO, para NaOH 0,4 M + (% C grafite) à temperatura de 70 °C.

Pela análise da *Figura 4.27*, verifica-se um aumento da formação de monóxido de carbono, ao fim de 2 horas de reação, para temperatura de 70 °C, com o aumento da pressão. No entanto, esta variação do teor de monóxido de carbono não é muito significativa. De modo inverso, a formação de dióxido de carbono diminui, significativamente, à medida que se aumenta a pressão. No que respeita ao oxigénio, este mantém-se constante com a variação da pressão, em valores de 12,34 %.

Tendo novamente em consideração as reações ocorridas no ânodo, verifica-se que, a oxidação parcial é favorecida para temperatura superior a 70 °C. Ao favorecer a oxidação parcial, está-se a limitar a reação de oxidação completa, o que teoricamente levaria a um menor teor em dióxido de carbono.

Pela análise da *Figura 4.28*, verifica-se uma diminuição da razão H<sub>2</sub>:CO, à temperatura de 70 °C, quando se aumenta a pressão de 1 para 2 bar. Este comportamento é comprovado pela formação de monóxido de carbono, uma vez que, quanto maior for a composição em monóxido de carbono, menor será a razão H<sub>2</sub>:CO.

É notório que os ensaios realizados com o eletrólito, após algumas horas no eletrolisador de 1 kW, apresentam um comportamento inverso aos obtidos para o eletrólito NaOH 1,2M misturado com 20 % de liquefeito.

#### 4.2.4 ESTUDO DE NOVOS ELETRÓLITOS: líquidos iónicos

Dos onze líquidos iónicos testados, apenas seis são solúveis em água e, foram feitas as medições do pH e da condutividade (os resultados estão apresentados na *Tabela 4.36*).

Como se sabe, as propriedades dos líquidos iónicos são fortemente influenciadas pela natureza, quer do catião quer do anião. O anião tem uma grande influência nas características de solubilidade, sendo os líquidos iónicos contendo os iões  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{NTf}_2^-$ , em geral, pouco miscíveis com a água, ou mesmo insolúveis. Ao contrário, aqueles contendo os iões TFA,  $\text{BF}_4^-$  e outros iões mais propensos a formar pontes de hidrogénio são mais hidrofílicos.

Tabela 4.36 – Registo dos valores de condutividade e pH, para cada concentração de 0,5M.

	M (g/mol)	Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidade em água	C (M)	pH	k (mS/cm)
2-metilimidazole	82,10	1,09 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel	0,5		0,129
[Bmim][Br]	219,02	1,29 g/cm <sup>3</sup> a 25°C	solúvel	0,5	9,2	27,0
[C4dmim][Br]	233,00	1,20 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel	0,5	9,8	25,8
[C4mim][TFA]	252,23	1,10 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel	0,5	3,0	21,3
[C4mim][OTF]	288,29	1,262 g/cm <sup>3</sup> a 20°C	solúvel	-	-	-

Contudo, estes líquidos apresentam condutividade muito baixa, quando comparado com o valor de referência de 70 mS/cm (condutividade de NaOH 0,4 M). Uma hipótese seria aumentar a concentrações de cada um dos líquidos e ir medindo o pH e a condutividade sucessivamente. Em relação, ao líquido iónico [C4mim][OTF], este não tinha volume suficiente para preparar a solução aquosa de 0,5M.

Os líquidos iónicos necessários para assegurar a condutividade de liquefeito, tal como já dito anteriormente, tais como, BMI. $\text{BF}_4^-$  e TEA-PS. $\text{BF}_4^-$  são adequados como eletrólito para a produção de hidrogénio, através de eletrólise da água.

## 4.2.5 TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO

### 4.2.5.1 Massa volúmica do eletrólito

Devido à formação da película de carbono sobre os elétrodo, decidiu-se calcular a massa volúmica dos eletrólitos, no início e no final de cada ensaio ( $\rho_i$  e  $\rho_f$ , respetivamente), para verificar se ocorre perda de massa para o mesmo volume da solução de eletrólito. Na *Tabela 4.37*, encontra-se a densidade de cada uma das soluções usados neste processo, porém esta grandeza foi determinada para cada solução nova, preparada e usada, nos diferentes eletrolisadores.

Tabela 4.37 – Valores de massa volúmica de cada um dos eletrólitos, usado nos eletrolisadores.

Eletrólito	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) a 30 °C	
	$\rho_i$	$\rho_f$
Cortiça liquefeita	1,086	-
NaOH 1,2 M	1,005	0,996
NaOH 1,2 M + (5% liq)	1,010	1,014
NaOH 1,2 M + (10% liq)	1,014	1,020
NaOH 1,2 M + (15% liq)	1,016	1,019
NaOH 1,2 M + (20% liq)	1,024	1,039

O valor da massa volúmica obtido de liquefeito é o valor próximo ao referido na literatura. *Balat, (2008)* refere que, no geral, é igual a 1,150 g/cm<sup>3</sup> para a liquefação direta de biomassa. Como é possível verificar na *Tabela 4.37*, uma maior concentração de liquefeito no eletrólito (NaOH 1,2 M) leva ligeiro a um ligeiro aumento da massa volúmica do eletrólito.

Ao contrário do esperado, verificou-se que, a massa volúmica do eletrólito no final do ensaio é ligeiramente maior à massa volúmica inicial. Isto deve-se, principalmente à formação do depósito de carbono nos elétrodo, que se acumula ao longo dos ensaios.



Traduzindo-se num ligeiro aumento de massa para o mesmo volume de solução. Na prática, verifica-se o mesmo efeito para todos os eletrolisadores usados neste trabalho.

#### 4.2.5.2 Análise FT-IR

Pretendeu-se igualmente fazer testes para analisar a composição do eletrólito com liquefeito, determinando a composição inicial e após algumas horas de eletrólise, para verificar se há alguma formação de hidrocarbonetos. Mas, como se trata de um eletrólito com pH elevado (pH=14), não se pode analisá-la por cromatografia gasosa. Para além disso, seriam necessários padrões para fazer as análises, para além de que as nanopartículas de carbono de liquefeito podem causar entupimento do instrumento de análise. Como já foi dito anteriormente, forma-se o depósito de carbono sobre os elétrodos de aço. Tendo sido recolhidas algumas amostras para posterior análise por FT-IR.

Optou-se também por fazer uma análise FT-IR e verificar se ocorre alguma alteração na estrutura do eletrólito, antes e após 8 horas de análise no eletrolisador D.

Tabela 4.38 – Identificação das amostras analisadas no espectrofotómetro FT-IR.

Amostras	
<b>A</b>	Depósito de Carbono, para NaOH 1,2 M com 10% liquefeito
<b>B</b>	Liquefeito puro
<b>C</b>	Liquefeito sólido
<b>D</b>	NaOH 1,2 M com 20% liquefeito, antes de ser usado no eletrolisador D
<b>E</b>	NaOH 1,2 M com 20% liquefeito, depois de usado no eletrolisador D
<b>F</b>	Depósito de Carbono, para NaOH 1,2 M com 20% liquefeito

Na *Figura 4.29*, encontra-se representados os espectros normalizados para cada uma das amostras identificados na *Tabela 4.38*.

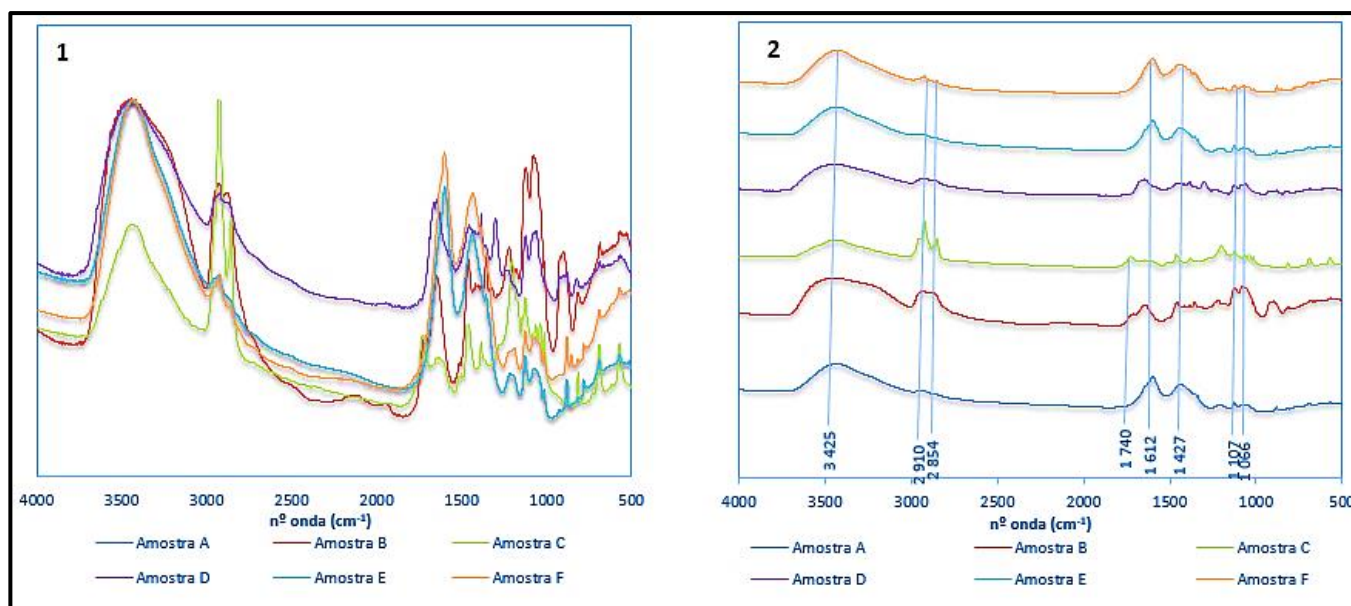


Figura 4.29 – Espectros FTIR normalizado (1) e (2), os espectros FTIR normalizados, mais a alteração da escala.

Aproximadamente a  $3425\text{ cm}^{-1}$ , deteta-se a vibração das ligações OH, para a amostra de liquefeito de cortiça (amostra líquida), sendo que esta banda é mais intensa e larga. Resolveu-se analisar uma amostra sólida de liquefeito para verificar se esta banda, pertence efetivamente, ao composto ou se é da água. Então a amostra líquida foi seca à temperatura de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até evaporar toda a água. No entanto, de acordo com a *Figura 4.29* apresentado, verifica-se que esta banda é característica do composto. Esta observação confirma a presença de moléculas altamente funcionalizadas, como esperado, uma vez que, a biomassa (cortiça) contém um elevado número de grupos hidroxilo, em que a maioria é removido da biomassa durante o processo de liquefação (*Faix, 1991; Mateus et al., 2015; Zou et al., 2009*).

As duas bandas a  $2910\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  tipicamente representam as vibrações de extensão da ligação C-H (*Faix, 1991; Gric et al., 2015*). Também se observa uma diminuição da intensidade dos picos, quando comparado com o espectro da cortiça (ver figura 2.27). Essa diminuição indica que durante o processo da liquefação dá-se a quebra das referidas ligações. Com a exceção do espectro de liquefeito sólido, que apresenta um pico mais intenso, talvez a amostra não tenha sido totalmente seca. Para as amostras do eletrólito antes e depois do ensaio no eletrólisador, esta banda localiza-se na mesma

região do espectro, mas com uma intensidade de pico muito baixa. Isto significa que, durante o processo da eletrólise também ocorrem quebras dessas ligações.

A região entre  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  é característica da vibração de *stretching* da ligação C=O dos grupos carbonílicos. De acordo com *Mateus et al.*, (2016) estas bandas são características do grupo éster, no entanto durante o processo de liquefação, ocorre a reação de despolimerização da celulose. Por esta razão, os espectros apresentam picos menos intensos que os da cortiça.

As bandas entre  $1422\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$  são representativas dos compostos aromáticos (*Chen et al.*, 2008; *Zou et al.*, 2009). É possível constatar que tanto o espectro de liquefeito líquido, como os espectros de eletrólito depois de usado no eletrolisador, apresentam uma menor intensidade nessa região, do que o espectro de biomassa fresca, devido a degradação da lenhina.

Entre  $1030\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$ , existe uma banda devido ao acoplamento da deformação dos ésteres saturados. As bandas C-O-C de ésteres insaturados e aromáticos: são visualizadas a  $1122\text{ cm}^{-1}$  e,  $1050\text{ cm}^{-1}$  características de éster cíclicos. Segundo *Chen et al.* (2008) e *Zhang et al.* (2012) relacionam as ligações C-O da celulose, na Figura 4.29, verifica que, existe uma diminuição da intensidade do pico, devido à remoção dos grupos hidroxilo.

A banda  $895\text{--}885\text{ cm}^{-1}$  corresponde à ligação C-H fora do plano. Esta banda é visível para o liquefeito líquido.

Os espectros A e B são idênticos, como era de se esperar, visto que, ambos os espectros tratam da análise do depósito de carbono, que fica depositado nos eletrodos, bem como, o esperado do eletrólito depois do ensaio, no eletrolisador.

### 4.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Para finalizar, nas seguintes *Tabelas 4.39 a 4.41.*, encontram-se resumidos os ensaios experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental.

Tabela 4.39 – Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental.

Tabela 4.55 – Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental.														Analísadores Portáteis Composição (% v/v-)				
Nº Ensaio	Equipamento	Eletrólitos	k (mS/cm)	pH	P (bar)	bomba (rpm)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vc (V/cel)	J (A/cm²)	Qv (l/h)	Ec (Wh/L)	O2	CO	CO2	CH4	H2
1	Reator a céu aberto	NaOH 0,4M	69,7	13,2	1	-	60	3,4	5,01	3,40	0,2505							
		NaOH 0,4M + (10% liq)	41,1	13,4	1	-	60	4,0	3,72	4,00	0,186							
2		BMIM 1,0M	32,4	2,7	1	-	60	4,0	1,86	4,00	0,093							
		BMIM 1,0M + (10% liq)	-	-		-	60	4,0	0,84	4,00	0,042							
3	Reator a céu aberto	H2SO4 0,5M	202,9	1,1	1	-	-	-	-	-	-							
		H2SO4 0,5M + (10% liq)	-	-		-	60	4,0	5,02	4,00	0,251							
4		Na2CO3 0,9M	64,1	12,4	1	-	60	4,0	0,44	4,00	0,022							
5		Na2CO3 0,7M	52,8	12,2	1	-	60	4,0	1,99	4,00	0,0995							
6		Na2CO3 0,5M	42,1	12,0	1	-	60	4,0	1,14	4,00	0,057							
7		Na2CO3 0,7M + (10% liq)	40,2	11,8	1	-	60	4,0	1,34	4,00	0,067							
8		NaOH 0,4M + (50% Na2CO3)	52,8	13,5	1	-	60	4,0	2,24	4,00	0,112							
9		NaOH 0,4M + (30% Na2CO3)	68,8	13,6	1	-	60	4,0	1,93	4,00	0,0965							
10		NaOH 0,4M + (70% Na2CO3)	57,4	13,4	1	-	60	4,0	1,86	4,00	0,093							
11		NaOH 0,4M	69,7	13,2	1	-	60	4,0	4,22	4,00	<b>0,422</b>							
12		NaOH 0,6M + (10% liq)	56,0	13,5	1	-	60	4,0	2,10	4,00	0,210							
13		NaOH 0,8M + (10% liq)	74,9	13,6	1	-	60	4,0	2,93	4,00	0,293							
14		NaOH 1,0M + (10% liq)	91,9	13,6	1	-	60	4,0	3,74	4,00	0,374							
15		NaOH 1,2M + (10% liq)	112,6	13,6	1	-	60	4,0	1,73	4,00	<b>0,508</b>							
16		NaOH 1,4M + (10% liq)	122,7	13,6	1	-	60	4,0	5,08	4,00	<b>0,508</b>							

Tabela 4.40 – Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental (*Continuação*).

Nº Ensaio	Equipamento	Eletrólitos	k (mS/cm)	pH	P (bar)	bomba (rpm)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vc (V/cel)	J (A/cm²)	Qv (l/h)	Ec (Wh/L)	Analísadores portáteis composição (% v/v)				
														O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
17	Reator a céu aberto	NaOH 1,6M + (10% liq)	138,5	13,7	1	-	60	4,0	5,09	4,00	0,509							
18		NaOH 1,2M + (20 % liq)	81,2	13,5	1	-	60	4,0	2,59	4,00	0,259							
19		NaOH 1,2M + (15 % liq)	94,9	13,6	1	-	60	4,0	3,53	4,00	0,353							
20		NaOH 1,2M + (10 % liq)	162,9	13,7	1	-	70	4,0	5,05	4,00	0,505							
21		NaOH 1,2M + (5 % liq)	184,2	13,2	1	-	70	3,8	5,05	3,80	0,505							
22	Reator a céu aberto, elétrodo de rede Ni	NaOH 1,2M	233,3	14,0	1	40	60	4,0	4,98	4,00	0,498							
23		NaOH 1,2M + (20 % liq)	89,8	14,0	1	30	70	4,0	4,97	4,00	0,497							
24	Eletrolisador A	NaOH 1,2M	198,5	13,8	1	40	60	7,3	1,0	2,43	0,040	1,48	4,93					
					1	40	70	8,0		2,67		1,40	5,70					
25					1	40	60	8,9	1,5	2,97	0,060	2,30	5,81					
					1	40	70	8,5		2,83		2,45	5,19					
26					1	40	60	9,5	2,0	3,17	0,080	3,09	6,16					
					1	40	70	9,8		3,27		3,48	5,63					
27					1	40	60	12,2	2,5	4,07	0,100	4,32	7,06					
					1	40	70	11,0		3,67		4,91	5,60					
28					1	40	60	10,0	3,0	3,33	0,120	5,40	5,56					
					1	40	70	12,0	3,0	4,00		6,35	4,72					
					1	40	80	10,0	3,0	3,33		8,31	3,61					
29	Eletrolisador A	NaOH 1,2M + (5 % liq)	162,9	13,6	1	10	60	19,2	4,0	6,40	0,160	6,00	12,80					
30		NaOH 1,2M + (10 % liq)	137,7	13,9	1	5	66,5	32,3	2,0	10,77	0,080	2,63	24,52	4,10	22,13	7,10	0,00	66,67
31		NaOH 1,2M + (15 % liq)	110,7	13,9	1	5	70	28,8	2,5	9,60	0,100	2,84	25,33	5,37	8,88	19,08	0,00	66,67
32		NaOH 1,2M	129,7	13,8	1	40	70	7,0	4,0	2,33	0,160	6,01	4,66	12,34	0,00	0,00	0,00	87,66
33		NaOH 1,2M + (20 % liq)	89,8	13,9	1	5	63	32,2	1,8	10,73	0,072	2,30	25,22	3,78	10,68	18,88	0,25	66,61

Tabela 4.41 – Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trabalho experimental (*Continuação*).

Tabela 1 - Os resultados obtidos para os experimentais efetuados ao longo do trajeto experimental (Continuação).															Analísadores Portáteis				
Nº Ensaio		Eletrólitos	k (mS/cm)	pH	d (g/cm³)	P (bar)	Bomba (rpm)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vc (V/cel)	J (A/cm²)	Qv (l/h)	Ec Wh/l)	O₂	CO	CO₂	CH₄	H₂
34	Eletrolisador B	NaOH 1,2M	217,0	13,6		1	40	56	16,5	4,0	2,75	0,200	16,62	3,972	12,34	20,99	0,00	0,00	66,67
35		NaOH 1,2M + (5 % liq)	161,2	13,6		1	5	50	15,4	1,3	2,57	0,065	1,26	15,942	12,34	20,99	0,00	0,00	66,67
36		NaOH 1,2M + (10 % liq)	147,5	13,9	1,014	1	5	70	26,4	1,5	4,40	0,075	4,15	9,533	8,65	24,68	0,00	0,00	66,67
37		NaOH 1,2M + (10 % liq)	147,5	13,9	1,014	1	40	70	15,3	4,0	4,40	0,075	4,15	9,533	8,65	24,68	0,00	0,00	66,67
38		NaOH 1,2M + (10 % liq)	147,5	13,9	1,014	1	10	70	32,2	1,5	2,55	0,200	3,24	18,89	12,34	20,99	0,00	0,00	66,67
39		NaOH 1,2M + (20 % liq)	89,8	13,9		1	5	70	32,2	1,5	5,37	0,075	2,04	23,703	12,34	19,16	1,83	0,00	66,67
40	Eletrolisador C	NaOH 1,2 M	233,0	14		1	40	60	12,0	4,0	2,00	0,200	4,50	10,667	12,34	20,99	0,00	0,00	66,67
41		NaOH 1,2M + (10% liq)	147,5	13,9	1,014	1	12	70	32,0	4,0	5,33	0,200	4,00	32,000	12,34	17,99	2,99	0,01	66,66
42		NaOH 1,2M + (20% liq)	89,8	14		1	30	70	18,8	2,0	3,13	0,100	2,08	18,104	7,89	19,92	5,53	0,00	66,67
43	Eletrolisador D	NaOH 1,2M + (20% liq)	108,5	14	1,024	1	30	70	32,2	2,0	4,03	0,100	8,31	7,752	8,01	25,32	0,00	0,00	66,67
44		NaOH 1,2M + (20% liq)	91,0	14	1,015	1,5	30	70	31,8	2,0	3,98	0,100	3,66	17,372	9,10	22,13	2,10	0,00	66,67
45		NaOH 1,2M + (20% liq)	91,0	14	1,015	2,0	30	70	31,8	2,0	3,98	0,100	4,41	14,428	8,11	22,98	2,24	0,00	66,67
46	Eletrolisador D	NaOH 0,4M + (% C grafite)	28,6	8,9	0,984	1,0	30	70	32,1	1,7	4,01	0,085	5,02	10,863	12,34	18,74	2,24	0,01	66,67
47		NaOH 0,4M + (% C grafite)	28,6	8,9	0,984	1,5 1,5	30	80	32,1	2,9	4,01	0,145	8,64	10,774	12,34	18,74	2,03	0,01	66,66
							30	70	32,1	2,5	4,01	0,125	8,31	9,660	12,34	19,01	1,97	0,01	66,66
48		NaOH 0,4M + (% C grafite)	28,6	8,9	0,984	2,0	30	70	32,1	2,5	4,01	0,125	9,00	8,917	12,34	19,13	1,83	0,03	66,64
							30	80	32,1	2,9	4,01	0,145	10,8	8,619	12,34	19,15	1,83	0,01	66,66

Em todos os ensaios a “céu aberto” foram realizadas as medições de pH e da condutividade do eletrólito antes e após cada ensaio. Iniciando a análise desses parâmetros, verifica-se que o pH se mantém aproximadamente constante, e a condutividade diminui de modo não significativo. Enquanto que no protótipo, verificou-se uma perda acentuada de condutividade da solução de eletrólito, devido à deposição o carbono de liquefeito presente no eletrólito e nos elétrodos. Assim, uma vez que, a condutividade diminui significativamente, bem como, a densidade de corrente, ao fim de 2 horas de ensaio, concluiu-se que a deposição de partículas de carbono influencia a capacidade condutora do eletrólito.

No que respeita às diferentes concentrações de eletrólito estudadas, à medida que esta aumenta, o pH mantém-se praticamente constante, mas a condutividade do eletrólito aumenta. De igual modo, o aumento da temperatura inicial de ensaio leva a um aumento da condutividade do eletrólito. No que respeita ao pH, este não é alterado pelo aumento da temperatura de ensaio.

Comparando o pH e a condutividade do NaOH 0,4 M e do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,7M, verifica-se que este último apresenta um pH menor e uma condutividade mais baixa, face ao NaOH 0,4M. A mistura de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,7M leva a uma diminuição do pH e da condutividade, quando comparado com o uso de NaOH 0,4M sem o carbonato de sódio.

Como foi dito anteriormente, o desempenho da eletrólise da água é normalmente avaliado com as características da curva de polarização (*V vs I ou J*). A densidade de corrente depende da temperatura, da rugosidade da superfície dos elétrodos, bem como da área dos mesmos.

Relativamente aos ensaios realizados em céu aberto, verifica-se para a tensão de 4V aplicada a todas soluções eletrolíticas, que a densidade de corrente máxima foi de 0,51 A/cm<sup>2</sup>.

Durante a realização de alguns ensaios, devido a diminuição da densidade de corrente para uma mesma tensão aplicada ao eletrolisador, inverteu-se a polaridade, ou seja, trocou-se o cátodo pelo ânodo e verificou-se que os valores foram ligeiramente diferentes. Deste modo, torna-se difícil prever, de forma simples e direta, o desempenho do eletrolisador alcalino.

Os ensaios 42 e 43, utilizando eletrolisador C e D, respetivamente, para as mesmas condições iniciais de testes (NaOH 1,2M com 20 % liquefeito, temperatura igual a 40 °C e intensidade de corrente igual a 2 A), obteve-se resultados muito distintos: relativamente ao teste efetuado no eletrolisador D, obteve um caudal mais elevado, a energia gasta no processo também foi muito menor (menos que a metade da energia consumida no eletrolisador C) e ainda, o teor de monóxido de carbono foi muito superior ao teor no outro eletrolisador. Porém, verificou-se uma produção significativa de dióxido de carbono (5,53 %), enquanto que, no eletrolisar D não foi verificado formação de dióxido de carbono.

Tendo novamente em conta as reações que ocorrem no ânodo, verifica-se que a oxidação parcial é favorecida à temperatura entre 60 a 70 °C. Ao favorecer a oxidação parcial, está-se a limitar a reação de oxidação completa, o que teoricamente levaria a um menor teor em dióxido de carbono, comportamento que se verifica, para a temperatura igual ou superior a 70 °C. Pode-se também concluir que, a formação de dióxido de carbono apenas ocorre para teores de oxigénio muito significativos e, eventualmente, com condições termodinâmicas mais favoráveis. No entanto, para os objetivos deste trabalho interessa ter teores baixos em dióxido de carbono. Por outro lado, para teores inferiores de oxigénio, verifica-se um aumento significativo do teor de monóxido de carbono, o que seria de esperar.

Contudo, seria necessário efetuar uma análise económica do processo de modo a concluir com maior exatidão, se as condições experimentais assumidas como ótimas são, efetivamente, compensadoras a nível económico.



## 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de gás de síntese gerado num eletrolisador alcalino, utilizando produtos resultantes da liquefação de biomassa como fonte de carbono. Neste trabalho de investigação pretendeu-se estudar o comportamento e respetiva otimização de diversos parâmetros: a concentração e a natureza do eletrólito, a temperatura e a tensão aplicada ao eletrolisador, tendo por base a avaliação dos principais outputs do processo, como é o caso do teor em monóxido de carbono, dióxido de carbono e oxigénio, bem como o caudal de gás produzido.

Relativamente aos resultados realizados a “céu aberto”:

Independentemente do tipo de eletrólito utilizado e das condições experimentais impostas, a curva de polarização apresenta o mesmo comportamento, a densidade de corrente aumenta com o aumento da tensão aplicada ao eletrolisador e/ou vice-versa.

A utilização de hidróxido de sódio como eletrólito no processo de eletrólise da água, leva a um aumento da condutividade até uma concentração de 1,2 M, mantendo-se constante para concentrações superiores. O eletrólito que apresentou melhores resultados foi NaOH 1,2M e, quando misturado com a cortiça liquefeita conseguiu-se atingir concentrações superiores ao da referência, 70 mS/cm, para o eletrólito NaOH 0,4M.

Relativamente à concentração de liquefeito no eletrólito, é possível constatar que o aumento da mesma, leva à diminuição da condutividade e ainda, da densidade de corrente produzida. Em soluções eletrolíticas de baixa condutividade, no comportamento da curva de polarização, mas ocorre uma diminuição da densidade de corrente e, por consequência, a resistência é maior.

Do ponto de vista da densidade de corrente, a concentração de eletrólito que maximiza a densidade de corrente seria a mistura de NaOH 1,2 M com 10 % liquefeito. Porém, ao realizar no protótipo experimental verificou-se uma elevada formação de espuma no depósito de circulação do eletrólito. Por essa razão, foram realizados vários ensaios

adicionando diferentes concentrações de liquefeito (5, 10, 15 e 20 % liquefeito, respetivamente) e constatou-se o nível de espuma no depósito, diminui com o aumento da concentração de liquefeito.

No que respeita à tensão aplicada, teoricamente é favorável, em termos de eficiência, que esta se mantenha o mais baixa possível. Contudo, para tensão demasiado baixa, não ocorre produção de gases (a tensão aplicada mínima que permite a produção de gases para o processo estudado ronda os 6 V). Mas, constatou-se que para mais elevadas temperaturas, a exigência da tensão aplicada ao eletrolisador é menor.

No que respeita aos líquidos iónicos, o próximo passo será o estudo da solubilidade mútua entre a água e diferentes líquidos iónicos para serem aplicados neste processo.

Relativamente aos ensaios realizados no protótipo laboratorial, pode se concluir que:

Do ponto de vista da temperatura, é possível concluir que a reação de formação de monóxido de carbono é favorecida com temperaturas elevadas. Contudo, isto acontece até um determinado valor de temperatura. A partir desse mesmo valor (70 °C), as temperaturas elevadas traduzem-se num aumento do teor do dióxido de carbono, podendo assim, afirmar que as temperaturas elevadas potenciam reações de oxidação. No entanto, verificou-se que o aumento da pressão favorece a reação de oxidação completa do carbono.

Quanto à composição dos gases formados, a utilização de biomassa como fonte de carbono favorece a oxidação parcial de carbono, obtendo maioritariamente monóxido de carbono, tal como o desejado. Melhor do que quando se utiliza grafite como fonte de carbono, visto que, se trata de uma reação em fase líquida, em vez do processo que obriga à reação da grafite desde o estado sólido até à obtenção de CO.

Em relação aos líquidos iónicos, a primeira questão que se coloca é a solubilidade destes líquidos em água, pois aqueles que são hidrofóbicos não se adequam a este processo. Alguns dos LIs utilizados neste trabalho eram solúveis ou parcialmente solúveis, em água. Mas, eles possuem condutividade elétrica baixa e, não se conseguiu aumentar

significativamente a condutividade da biomassa liquefeita. Com exceção do BMI.BF4, que apresentou melhores resultados.

No que diz respeito à caracterização do eletrólito, pode-se afirmar que este não sofre grandes alterações do ponto de vista da densidade, uma vez que, verifica-se um ligeiro aumento da densidade no final do ensaio, o qual deve-se principalmente à formação das nanopartículas de carbono nos elétrodos. Em relação aos espectros FT-IR obtidos, apresentam bandas características de liquefeito de cortiça, como era de se esperar. Diferem-se uma das outras apenas no número de onda e nas intensidades dos picos.

E em relação ao espectro do depósito que se forma sobre os elétrodos, durante o ensaio também os resultados permitem concluir que, as bandas são características da biomassa, visto que, os espectros são semelhantes, ao da matéria-prima de partida.

Tendo em conta os resultados obtidos no eletrolisador D (os ensaios de otimização), as condições ótimas foram: como eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20 % liquefeito, à pressão de 1 bar, temperatura de 70 °C e densidade de corrente de 0,100 A/cm<sup>2</sup>. Apresenta algumas vantagens do ponto de vista económico, visto que realização de ensaio para pressão acima da pressão atmosférica, acarreta mais custo ao processo. Em contraste, para o eletrólito NaOH 0,4M mais as percentagens de nanopartículas de carbono de grafite, à pressão de 2 bar, temperatura de 70 °C e densidade de corrente 0,125 cm<sup>2</sup>.

Ao contrário do processo de eletrólise convencional, que utiliza a corrente elétrica para separar o hidrogénio da água, neste processo obtém-se o gás de síntese (constituído, essencialmente por monóxido de carbono, dióxido de carbono e algum oxigénio), através da adição de uma fonte de carbono. Por essa razão, é considerada uma tecnologia inovadora e muito promissora. A ideia que tem despertado bastante interesse é o aproveitamento da energia elétrica renovável, tais como, a energia eólica e painéis fotovoltaicos para fornecer a eletricidade necessária para viabilizar um processo eletrolítico, com maior rendimento.

Relativamente aos elétrodos de aço, conduziram a bons resultados, embora se verificam alguns sinais de oxidação, ao fim de algum tempo de ensaio. Os elétrodos da rede de níquel, também requerem especial atenção. O seu entupimento e a sua decomposição

(perda de massa), implica à necessidade de substituição dos mesmos ao fim de algum tempo. Numa primeira fase poder-se-ia apenas inverter a polaridade, fazendo com que o cátodo se comesçasse a comportar como ânodo, evitando assim um desgaste “intensivo” do mesmo eletrodo. No entanto, ao fim de algum tempo seria necessário, a sua substituição.

Alguns ensaios foram realizados com o objetivo de comprovar a produção de gás de síntese através da eletrólise da água, usando biomassa liquefeita. Tendo em conta os resultados obtidos, é possível dizer que foi provado o conceito do projeto, embora os resultados não foram muitos conclusivos. Contudo, será necessária uma investigação mais aprofundada sobre este assunto, o qual demandaria um tempo maior de pesquisa.

### **Trabalhos futuros**

O próximo passo proposto pelo projeto (produção de metanol e outros combustíveis sintéticos de elevado valor) requer uma atenção especial, uma vez que, a existência de oxigénio no gás de síntese produzido leva à desativação do catalisador para produzir metanol. Requer também, elevados cuidados pelo fato da mistura gasosa ter na sua constituição hidrogénio e oxigénio que pode ser explosiva se certos níveis percentuais forem atingidos. A ideia é transformar todo o oxigénio produzido (12 %) em monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono, através do aumento da temperatura no eletrolisador, de modo a maximizar a produção de gás de síntese e, diminuir a concentração de oxigénio para níveis inferiores a 5 %.

Repetir os testes realizados, mas utilizando liquefeito de cortiça, sem os açúcares, para verificar se o sistema apresenta o mesmo tipo de comportamento, ou até mesmo usando outros resíduos lenhocelulósicos.

Realizar também estes testes no eletrolisador de 1 kW, a fim de aumentar o caudal de gás produzido, podendo assim, analisar com mais exatidão os teores dos gases obtidos, uma vez que, os analisadores portáteis aspiram elevado caudal dos gases futuros.

Estudar o comportamento do caudal, a composição dos gases, bem como, a energia consumida ao longo do tempo.

Explorar meios de contornar a resistência das bolhas de gás formadas. Durante a realização do ensaio de produção dos gases, o espaçamento entre os elétrodos é parcialmente preenchido com os gases formados, aumentando a resistência da célula.

Arranjar soluções para contornar a formação da espuma, no depósito de circulação. Uma das soluções seria a adição de um antiespumante.

Uma outra linha de trabalho proposta, seria arranjar um reservatório para o liquefeito (que se pode aquecer a 80 °C ou superior) e fazer passar o gás que se obtém do eletrolisador usando o eletrólito NaOH 1,2 M pela biomassa liquefeita e verificar se se tem alguma oxidação com produção de CO/CO<sub>2</sub>, estando-se em simultâneo a realizar uma hidrogenação de liquefeito. Eventualmente ter-se-á que ir a temperaturas mais elevadas, em que, o aquecimento teria de ser feito em banho de óleo. Se esta abordagem der resultado, deixará de existir problemas com a formação de espuma. Em termos de reservatório, poder-se-á usar um reservatório de vidro com uma entrada e uma saída de gás.

Uma outra via seria fazer novos elétrodos de carbono, com liquefeito. Ou seja, dopar os elétrodos para assegurar a condutividade necessária, para o processo em questão. Esta via pode ser um caminho alternativo que seria a grafitização de liquefeito solidificado, como forma de se ter um material com a condutividade adequada.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APA, *Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas (NIR), Memorando sobre emissões de CO<sub>2</sub> e elaborado com base na submissão a CE [Regulamento (EU) N° 525/2013] e Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas (CQNUAC)*, Departamento de Alterações Climáticas (DCLIMA), Agência Portuguesa do Ambiente, outubro (2015a).

Balat, M., *Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 3: Reactions of Liquefaction*, Energy sources, Part A; Recovery, Utilization and Environmental Effects, 30:7 (2008) 649-659.

Balat M., Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H., *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems*, 50: 12, (2009) 3158-3168.

Barbir F., *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*, Solar Energy, United States, 78, (2005) 661-669.

Behrendt F., Neubauer Y., Oevermann M., Wilmes B., Zobel N., *Direct Liquefaction of Biomass*, Chem. Eng. Technol., 31:5, (2008) 667-677.

Bertau M., Offermanns H., Plass L., Schmidt F., Wernicke H-J., “*Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Asinger’s Vision Today*”, Springer, 2014.

Bharadwaj S.S., Schmidt L.D., *Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas*, Fuel Processing Technology. 42 (1995) 109-127.

Bonhôte P., Dias A. P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M., *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168.

Bordado J. C. M., *Alternative Processes for Biomass Conversion in Refineries*, ChemFórum, Centro de química estrutural, 2013 Autumn Edition, Instituto Superior Técnico, Lisboa (2015a).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (*Continuação*)

Bordado J. C. M., Mateus M., Galhano R., *Liquefação catalítica de Biomassa e de resíduos com conteúdo ligno-celulósico*, Instituto Superior Técnico, Lisboa (2015b).

BP p.l.c., *BP Statistical Review of World Energy*, London, United Kingdom, June 2015.

BP p.l.c., *BP Energy Outlook*, London, United Kingdom, February, 2016.

Brito M. C., Silva J. A., *Energia fotovoltaica: conversão de energia solar em eletricidade*, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, O instalador, 1 (2006) 1-7.

Carmo M., Fritz L. D., Mergel J., Stolten D., *A comprehensive review on PEM water electrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 4901-4934.

Chen F., Lu Z., *Liquefaction of Wheat Straw and Preparation of Rigid Polyurethane Foam from the Liquefaction Productions*, Journal of Applied Polymer Science, 111 (2009) 508-516.

Chornet E., Overend R. P., *Biomass Liquefaction: An Overview*, in *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, Elsevier, London 1985.

Dalai A.K., Batta N., Eswaramoorthi I., Schoenau G.J., *Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production*, Waste Management, 29, (2009) 252-258.

Demirbas A., *Liquefaction of Biomass Using Glycerol*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 30:12, (2008) 1120-1126.

de Souza R.F., Padilha J. C., Gonçalves R. S., Souza M. O., Rault-Berthelotb J., *Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device*, Journal of Power Sources 164:2 (2007) 792-798

DGEG, *Renováveis, Estatísticas rápidas - nº 129 - Direção-Geral de Energia e Geologia*, Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento, Julho de 2015.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (*Continuação*)

Dihn H., “*Hydrogen and Fuel Cells Research*”, National Renewable Energy Laboratory, U.S.A, 2014.

Dos Santos R., Bordado J., Mateus M., *Microwave-assisted Liquefaction of Cork - From an Industrial Waste to Sustainable Chemicals*, Ind Eng Manage, 4, (2015) 1-5.

Dry E. M., *The Fischer–Tropsch process: 1950–2000*, Catalysis Today 71 (2002) 227–241.

Dubey P.K., Sinha A.S.K., Talapatra S., Koratkar N., Ajayan P.M., Srivastav O.N., *Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode*, international journal of hydrogen energy 35 (2010) 3945 – 3950.

Energética, *ORSAT – Manual de Procedimentos de Amostragem*, Manual Técnico (2012).

Enger C.B., Lodeng R., Holmen A., *A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts*, Applied Catalysis A: General, 346 (2008) 1–27.

Faix O., *Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy*, Holzforschung – International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 45:1 (1991) 21-28.

Fengel, D., Wegener G., *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Berlin New York: Walter de Gruyter (1989). ISBN 3 11 0084813

Fiegenbaum F., Martini E. M. , Souza M., O., Becker M. R. , Souza R. F., *Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes*, Journal of Power Sources, 243 (2013) 822–825.

Figueiredo D., Sá B., *Estratégia Nacional para a Energia*, Mestrado de Engenharia de Ambiente, Políticas do Ambiente, Instituto Superior Técnico, (2009).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (*Continuação*)

Ferreira M. A., Freire G. M., *Extração e Purificação de Produtos de Valor Acrescentado utilizando Sistemas Aquosos Bifásicos Constituídos por Líquidos Iónicos*, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química 139, (2015).

Granström M., *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*, Academic Dissertation, Helsinki, 2009.

Grilc, M., Likožar, B., Levec, J., *Kinetic model of homogeneous lignocellulosic biomass solvolysis in glycerol and imidazolium-based ionic liquid with subsequent, Heterogeneous hydrodeoxygenation over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, Catalysis Today, 256 (2015) 302–314.

Guerra, L., *Eletrólise de água para produção de gás de síntese*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, ISEL, Lisboa, 2014.

Guerra L., Gomes J., Puna J., Rodrigues J., *Production of renewable synthetic fuels from electricity using the ELECTROFUEL® concept*, Energy, 89 (2015) 1050-1056.

Heidenreich, S., Foscolo U. P., *New concepts in biomass gasification: Review*, Progress in Energy and Combustion Science, 46 (2015) 72-95.

Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y., *An overview of hydrogen production technologies*, Catalysis Today, 139 (2009) 244-260.

Hu S., Li Y., *Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams*, Bioresource Technology, 161 (2014) 410-415.

Huang H-j., Yuan X-z., *Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass*, Progress in Energy and Combustion Science 49 (2015) 59-80.

IEA, *World Outlook Energy 2015*, OECD - The Organisation for Economic Co-operation and Development /IEA - International Energy Agency, Executive Summary, 2015.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (*Continuação*)

Jackson B., S. Ashton, Forms of Biomass Feedstock for Bioenergy and Bio-based Products, Sustainable Forestry for Bioenergy and Bio-based Products, (2007) 129–132.

Kalia S., Kaith B.S., Kaur S., *Cellulose fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites*, 1ª Edição, Berlin Heidelberg: Springer, 2011. ISBN 978-3-642-17369-1

Kardos, N., Luche, J. L., 2001. *Sonochemistry of carbohydrate compounds*, Carbohydrate Research, 332:2, (2001) 115–131.

Kırtay E., *Recent advances in production of hydrogen from biomass*, Energy Conversion and Management, 52 (2011) 1778-1789.

Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P., *Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels*, Chemical Reviews, 107 (2007) 1692-1744.

Koroneos C., Dompros A., Roumbas G., *Hydrogen production via biomass gasification- A life cycle assessment approach*, Chemical Engineering and Processing, 58 (2008) 1261-1268.

Krzan, A., Kunaver, M., *Microwave heating in wood liquefaction*, Journal of applied polymer science, 101:2 (2006) 1051–1056.

Krzan, A., Zagar, E., *Microwave driven wood liquefaction with glycols*, Bioresource Technology, 100:12 (2009) 3143–3146.

Kunaver, M., Jasiukaityte, E., Čuk, N., *Ultrasonically assisted liquefaction of lignocellulosic materials*, Bioresource Technology, 103:1 (2012) 360–366.

Lan W., Chen G., Zhu X., Wang X., Xu B., *Progress in techniques of biomass conversion into syngas*, Journal of the Energy Institute, 88 (2015) 151-156.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (*Continuação*)

Li D., Ishikawa C., Koike M., Wang L., Nakagawa Y., Tomishige K., *Production of renewable hydrogen by steam reforming of tar from biomass pyrolysis over supported, Co-catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 38:9 (2013) 3573-3581.

Lopes J. N. C., *Estrutura e Interações em Líquidos Iónicos: Modelação e Simulação de Dinâmica Molecular*, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química 139 (2015).

Marini S., Salvi P., Nelli P., Pesenti., Villa M., Berrettoni M., Zangari G., Kiros Y., *Advanced alkaline water electrolysis*, Electrochimica Acta, 82 (2012) 384– 391.

Mateus M., Acero N., Bordado J., dos Santos R., *Sonification as a foremost tool to improve cork liquefaction*, Industrial Crops and Products, 74 (2015) 9-13.

Mateus M., Bordado J., dos Santos R., *Potential biofuel from liquefied cork - Higher Heating Value comparison*, Fuel, 174, (2016) 114-117.

Mazloomi S.K., Sulaiman N., *Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 4257– 4263.

Meng N., *2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 6389-6399.

Meng N., Leung K.H.M., Leung Y.C. D., *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 2337-2354.

Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento, *Decreto-lei nº 141/2010*, Dezembro de 2010.

Moulijn, J. A., Makkee, M., Van Diepen, A., *Chemical Process Technology*, Wiley, England, (2001).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (*Continuação*)

Ni M., *2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy, International Journal of Hydrogen Energy, 37:8 (2012) 6389–6399

O'Brien J. E., McKellar M.G., Harvego E.A., Stoots C.M., *High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy – summary of system simulation and economic analyses*, International Journal of hydrogen energy, 35 (2010) 4808-4819.

O'Brien J. E., McKellar M. G., Stoots C.M., Herring J. S., Hawkes G. L., *Parametric study of large-scale production of syngas via high-temperature co-electrolysis*, International journal of hydrogen energy 34 (2009) 4216-4226.

Olah G. A., Goepfert A., Prakash G. K. S., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA weinheim, Germany, 2<sup>a</sup> Edition (2009).

Pierson Y., Bobbink F., Yan N., *Alcohol Mediated Liquefaction of Lignocellulosic Materials: A Mini Review*, Chemical Engineering & Process Techniques, 1:2 (2013) 1014-1019.

Peres G. P. A., Lunelli H. B., Maciel F. R., *Application of Biomass to Hydrogen and Syngas Production*, Chemical Engineering Transactions, 32 (2013) 1-6. ISSN 2036-5969

Pérez, S., Mazeau, K., - *Polysaccharides: Structural Diversity and Function Versatility*. 2<sup>a</sup> Edição. Estados Unidos da América: Marcel Dekker, 2005. ISBN 0-8247-5480-8.

Redissi Y., Bouallou C., *Valorization of carbon dioxide by co-electrolysis of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O at high temperature for syngas production*, Energy Procedia, 37 (2013) 6667 – 6678.

Rodrigues J., Patente Portuguesa 106779 T: *Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água*, fevereiro 2013.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (*Continuação*)

Rossi S., *Syngas production by water electrolysis: preliminar tests on methane production*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, ISEL, Lisboa, 2016.

Rostrup-Nielsen J.R., *Syngas in perspective*, *Catalysis Today* 71 (2002) 243–247.

Saxena R.C., Adhikari D.K., Goyal H.B., 2009. *Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2009) 167- 178.

Soares B., Gama N., Freire C., Barros-Timmons A. B., Brandao I., Silva R., Neto C.P., Ferreira A., *Ecopolyol Production from Industrial Cork Powder via Acid Liquefaction Using Polyhydric Alcohols*, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (2014) 846-854.

Sterner M., *Bioenergy and renewable power methane in integrated 100 % renewable energy systems*, PhD thesis in Electrical Engineering, University of Kassel, Kassel, September 2009.

Stojić D. L., Marčeta M. P., Sovilj S. P., Miljanić, S. S., *Hydrogen generation from water electrolysis – possibilities of energy saving*, *Journal of Power Sources*, 118 (2003) 315-319.

Sun, R., Tomkinson, J., *Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9 (2002) 85–93.

Toor S. S., Rosendahl L., Rudolf A., *Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies*, *Energy*, 36:5 (2011) 2328–2342.

Wertz J., Bédué O., Mercier J., *Cellulose Science and Technology*, 1ª Edição. Boca Raton: EPFL Press, 2010. ISBN 978- 2- 940222-41-4.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (Continuação)

Xie, H., Shi, T., *Liquefaction of wood (Metasequoia glyptostroboides) in allyl alkyl imidazolium ionic liquids*, Wood Science and Technology, 44:1 (2010) 119–128.

Yamamoto T., Tryk D., Fujishima A., Ohata H., *Production of syngas plus oxygen from CO<sub>2</sub> in a gas diffusion electrode based electrolytic cell*, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3327-3334.

Yan L., Yue G., He B., *Thermodynamic analyses of a biomass-coal co-gasification power generation system*, Bioresource Technology, 205 (2016) 133-141.

Yona A.M.C., Budija F., Kričej B., A. Kutnar, Pavlič M., P. Pori, Č. Tavzes, Petrič M., *Production of biomaterials from cork: Liquefaction in polyhydric alcohols at moderate temperatures*, Industrial Crops and Products, 54 (2014) 296-301.

Zhang, H., Pang, H., Shi, J., Fu, T., Liao B., *Investigation of liquefied wood residues based on cellulose, hemicellulose, and lignin*, Journal of Applied Polymer Science, 123 (2012) 850-856.

Zeng, K., Zhang, D., *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications*, Progress in Energy and Combustion Science, 36(2010) 307-326.

Zou, X., Qin T., Huang L., Zhang X., Yang Z., Wang Y., *Mechanisms and Main Regularities of Biomass Liquefaction with Alcoholic Solvents*, Energy Fuels, 23 (2009) 5213–5218.





## **REFERÊNCIAS DE SITES:**

APA, Políticas, Alterações Climáticas - 21ª Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (COP21) Paris, 30 de novembro a 11 de dezembro (2015b). Consultado a 20 de fevereiro de 2016. Disponível em: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=81&sub2ref=1251>.

APREN, *Boletim Energias Renováveis*, Portugal: Associação Portuguesa de Energias Renováveis, 2016. Consultado a 21 de fevereiro de 2016. Disponível em: <http://www.apren.pt/pt/>.

AP2H2, Associação Portuguesa para a Promoção do Hidrogénio, 2016. Consultado a 21 de fevereiro de 2016. Disponível em: <http://www.ap2h2.pt/>.

DGEG, *Energia em Portugal*, Direção-Geral de Energia e Geologia, Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento, Maio de 2015.

Consultado em 5 de Março de 2016, disponível em: [http://www.apren.pt/fotos/newsletter/conteudos/energiapt\\_2013\\_dgeg\\_1433429705.pdf](http://www.apren.pt/fotos/newsletter/conteudos/energiapt_2013_dgeg_1433429705.pdf).

EERE, *Hydrogen Production and Distribution*, U.S.A: Department of Energy, Energy Efficiency & Renewable Energy (2016). Consultado em 22 de fevereiro de 2016, disponível em: [http://www.afdc.energy.gov/fuels/hydrogen\\_production.html](http://www.afdc.energy.gov/fuels/hydrogen_production.html).

EUROSTAT, *Energy production and consumption in 2013 – Energy consumption in the EU down to its early 1990s level*, fevereiro, 2015. Consultado a 1 março de 2016, disponível em: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/main/home>.

Espectroscopia-de-infravermelhos-FTIR. Consultado 07 Agosto 2016, disponível em: <http://www.fcencias.com/2014/11/13/espectroscopia-de-infravermelhos-ftirlaboratorio-online/>.

GySF – *Clean Energy*. Consultado a 08 de Junho de 2016, disponível em: <http://www.greensynfuel.com/index.html>.

## **REFERÊNCIAS DE SITES (continuação):**

Harrison K., Dinh H., “*New Hydrogen Production Method Could Help Store Renewable Energy*”, U.S.A: Department of Energy's National Renewable Energy Laboratory (2014). Consultado a 22 de Fevereiro de 2016, disponível em: [http://www.nrel.gov/hydrogen/proj\\_production\\_delivery.html](http://www.nrel.gov/hydrogen/proj_production_delivery.html).

PE, *Energias Renováveis*, Portugal: Portal de Energias. Consultado a 22 de Fevereiro de 2016, disponível em: [www.portal-energia.com](http://www.portal-energia.com).

Sigma Aldrich, Portugal. Consultado a 22 de Fevereiro de 2016, disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>.

Technavio discover market Opportunities, *Global Syngas Market Heating up*, 05 Fevereiro 2014. Consultado a 25 de Maio de 2016, disponível em: <http://www.technavio.com/blog/global-syngas-market-heating-up>.

## 7. ANEXOS

### ÍNDICE DE MATERIAS EM ANEXO

A 1 – Preparação das soluções do analisador ORSAT .....	7.2
A 2 – Protótipo laboratorial após as alterações introduzidas no processo.....	7.4
A 3 – Trabalho apresentado no XXII Encontro da Sociedade Portuguesa de eletroquímica & xxviii Encontro Ibérico de Eletroquímica .....	7.5
A 4 – Resumo da comunicação a apresentar XXII Encontro Luso-Galego 2016 .....	7.6

## A 1 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DO ANALISADOR ORSAT

A preparação das soluções de absorção dos diversos constituintes gasosos, necessárias para o analisador ORSAT.

### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Pesaram-se 73 g de KOH e dissolveu-se lentamente em 200 mL de água desionizada. A presente solução foi então adicionada à pipeta do dióxido de carbono do analisador ORSAT.

### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ABSORÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO

Para preparar uma solução de cloreto cuproso amoniacal, dissolveram-se 66 g de cloreto de amónio pró analítico ( $NH_4Cl$  – de massa molecular 53,49 g/mol e da marca *Merck*) em 200 mL de água desionizada, originando a solução A. Em seguida, dissolveram-se 53 g de cloreto cuproso comercial ( $CuCl$  – de massa molecular 134,45 g/mol e da marca *Fisherlab*) na solução A. Por fim, juntou-se, a 150 mL da solução anterior, 50 mL de solução de amoníaco a 25 %. Agitou-se, filtrou-se (com o auxílio de um funil de *Büchner* e um *Kitasato*) e adicionou-se à solução filtrada pedaços de fio de cobre brilhante. A presente solução foi então adicionada à pipeta do monóxido de carbono do analisador ORSAT.

### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ABSORÇÃO DE OXIGÉNIO

Para preparar uma solução alcalina de pirogalhol, dissolveram-se 33 g de pirogalhol comercial (1,2,3,-trihidroxibenzeno – de massa molécula 126,11 g/mol<sup>-1</sup> e marca *Vitrilab*) em 100 mL de água desionizada. Em seguida, dissolveram-se 25 g de KOH em 100 mL de água desionizada. Deixou-se arrefecer a solução até à temperatura ambiente e em seguida juntaram-se as duas soluções anteriores em volumes iguais (100 mL de cada) e agitou-se. A presente solução foi então adicionada à pipeta do oxigénio do analisador ORSAT.

### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ASPIRAÇÃO

Para preparar uma solução ácida de cloreto de sódio, dissolveram-se 44 g de cloreto de sódio comercial ( $NaCl$  – de massa molecular  $58,44 \text{ g mol}^{-1}$  e da marca *Riedel-de Haën*®) em 156 mL de água desionizada, agitou-se e adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico comercial a 97 % ( $H_2SO_4$  – de massa molecular  $98,08 \text{ g mol}^{-1}$  e da marca *Fluka*) e meia dúzia de gotas de solução de vermelho de metilo pró analítico (de massa molecular  $269,29 \text{ g mol}^{-1}$  de marca *ChemSpider*). A presente solução foi então adicionada à pipeta do dióxido de carbono do analisador ORSAT, colocando o frasco ao nivelamento.

## A 2 – PROTÓTIPO LABORATORIAL, APÓS AS ALTERAÇÕES INTRODUZIDAS NO PROCESSO

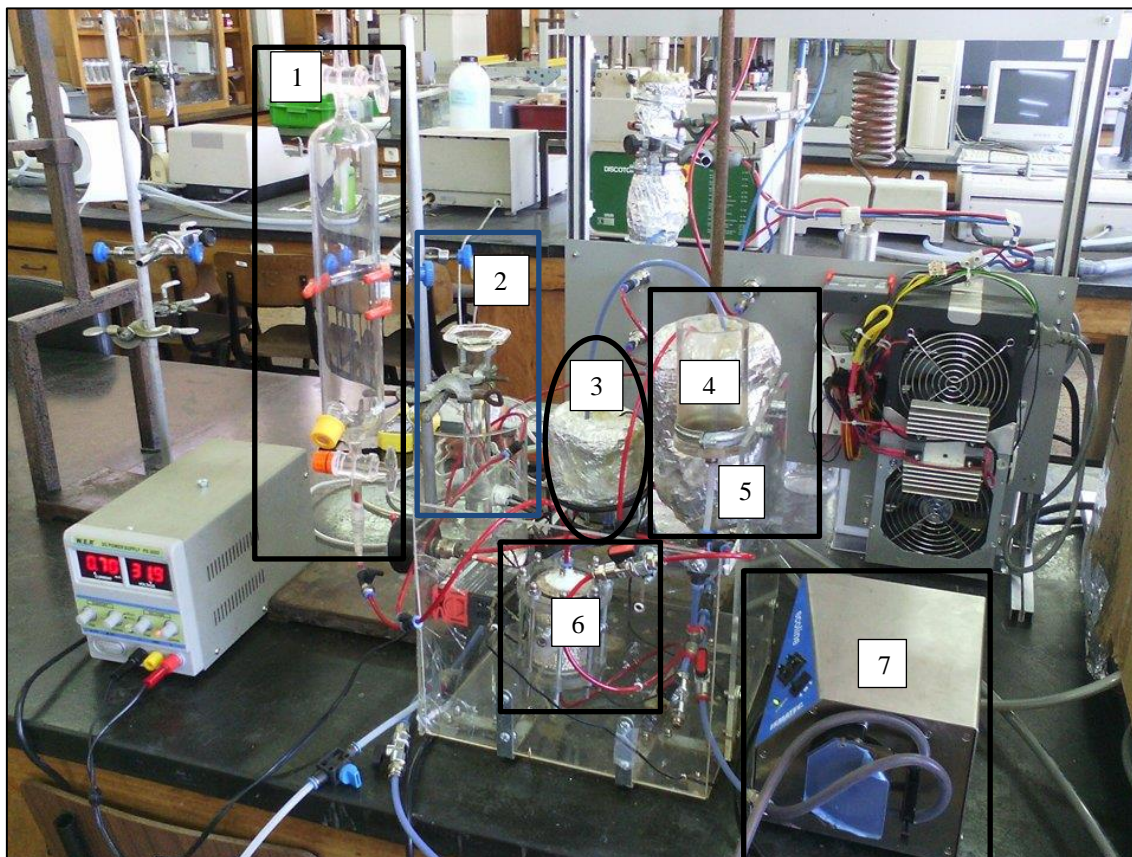


Figura A 1 – *Layout* de protótipo laboratorial, após da as alterações introduzidas no processo.

Sendo:

- 1- Sistema de medição da composição de gás;
- 2- Sistema de medição de caudal;
- 3- Eletrolisador;
- 4- tanque de alimentação;
- 5- depósito de circulação;
- 6- peneiros moleculares;
- 7- bomba peristáltica.



## A 3 – TRABALHO APRESENTADO NO XXII ENCONTRO DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELETROQUÍMICA & XXVIII ENCONTRO IBÉRICO DE ELETROQUÍMICA



### Produção de gás de síntese através da eletrólise da água usando biomassa liquefeita

K. Moura<sup>b,\*</sup>, L. Guerra<sup>a</sup>, J. Rodrigues<sup>a</sup>, M. T. Santos<sup>b</sup>, J. Gomes<sup>b,c</sup>, J. Puna<sup>b,c</sup>, L. Martins<sup>b,d</sup>, J. Bordado<sup>c</sup>, A.P.C. Ribeiro<sup>d</sup>

<sup>a</sup> GSYF – Clean Energy, Polígono Industrial Alto do Ameal, Pavilhão C-13, 2565-641 Torres Vedras, Portugal; <sup>b</sup> ADEQ – Área Departamental de Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Rua Conselheiro Emílio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal;

<sup>c</sup> CERENA – Centro de Estudos em Recursos Naturais e Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal; <sup>d</sup> CQE – Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.

\*katelinemoura@hotmail.com

#### OBJETIVO

Produção de combustíveis sintéticos renováveis a partir de energia elétrica renovável, água e uma fonte de carbono, usando o conceito *Electrocracking*.

#### INTRODUÇÃO

A procura Mundial de energia tem vindo a aumentar nas últimas décadas. A produção de gás de síntese tem uma importância histórica nos períodos de escassez energética, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial.

- O projeto PAC 2020 visa promover o desenvolvimento da produção de Gás de Síntese:
  - Por eletrólise alcalina da água utilizando eletrodos de aço e biomassa como fonte de carbono.
  - O gás produzido, dependendo das condições operacionais, pode ser utilizado para produzir combustíveis sintéticos renováveis, tais como: metano, metanol, dimetil-éter (DME), entre outros.
- Eletrolise da água:
  - Ocorre quando se faz passar uma corrente elétrica contínua entre dois eletrodos, permitindo a dissociação da água em oxigénio e hidrogénio.
- Liquefeção direta:
  - Transformação de biomassa, ou outras fontes de carbono, em produtos maioritariamente líquidos. Geralmente, é realizado a: T = 150-180 °C; P = 1 bar; Solvente: dietilenoglicol; Catalisador: ácido p-tolueno sulfónico; Duração 90-120 min.

#### CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: Exploração de eletrólitos

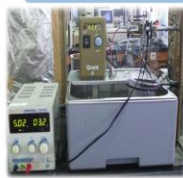
Tabela 1 – Valores de pH e condutividade de alguns eletrólitos utilizados, bem como da cortiça liquefeita.

Eletrólito	Concentração (M)	pH	Condutividade (mS/cm)
Liquefeito puro	-	4,5	0,702
NaOH (x M) + (10% liq)	0,4	13,2	69,7
	0,4 + (10 %)	13,4	41,1
	0,6 + (10 %)	13,5	56,0
	0,8 + (10 %)	13,6	74,9
	1,0 + (10 %)	13,6	91,9
	1,2	13,8	184,2
	1,2 + (10 %)	13,6	112,6
NaOH + (x%) liq	1,4 + (10 %)	13,6	122,7
	1,6 + (10 %)	13,7	138,5
	1,2 + (20 %)	13,5	81,2
BMI BF <sub>4</sub> + (x%) liq	1,2 + (15 %)	13,6	94,9
	1,2 + (5 %)	13,7	162,9
	1,0	2,7	32,4
BMI BF <sub>4</sub> + (x%) liq	1,0 + (10 %)	2,5	24

#### O melhor eletrólito é aquele que:

- É solúvel em água e não corrosivo;
- Possui uma condutividade elevada;
- Para uma mesma tensão aplicada às várias soluções eletrolíticas, seja possível obter uma maior intensidade de corrente.

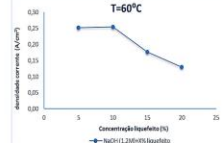
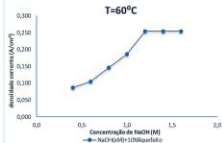
#### RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Produção de Gás de Síntese



##### Condições operacionais:

- NaOH 1,2 M;
- T = 60 °C;
- P = 1 bar;
- V = 4 V;
- Tempo de ensaio = 30 min;

Reator a céu aberto:  
- 1 Célula;  
- 2 eletrodos de aço de área igual a 25 cm<sup>2</sup> cada.



Do ponto de vista da densidade de corrente, a concentração de eletrólito que maximiza a densidade de corrente seria de 1,2M + (10 % liq). Porém, no protótipo laboratorial, verifica-se elevada formação de espuma no depósito de circulação do eletrólito [...] e, constatou-se que o nível da espuma diminui com o aumento da concentração do liquefeito. Por esta razão...

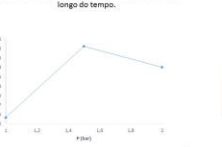
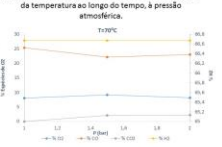
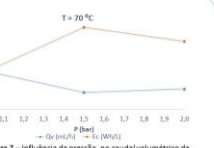
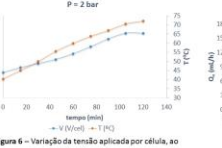
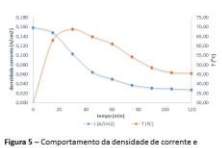
**Melhor Eletrólito: NaOH 1,2M + (20 % liq).**



##### Condições operacionais:

- NaOH 1,2 M + (20 % liq)
- T = 70 °C;
- P = 1 bar;
- I = 2 A;
- Tempo de ensaio = 2 h;

Eletrolizador:  
- 8 Células;  
- 9 eletrodos de aço de área igual a 20 cm<sup>2</sup> cada.



**As condições ótimas são:**  
NaOH 1,2 M + (20 % liq),  
P = 1 bar, T = 70 °C e I = 2 A

#### CONCLUSÃO

- O eletrólito que apresentou melhores resultados foi NaOH 1,2M, permitindo ainda ultrapassar a barreira da baixa condutividade da cortiça liquefeita.
- Em relação aos líquidos iónicos, o próximo passo será o estudo da solubilidade entre a água e os diferentes líquidos iónicos, para serem aplicados neste processo.
- O próximo passo proposto pelo projeto (produção de metano, metanol e outros combustíveis sintéticos de elevado valor) requer uma atenção especial, uma vez que a existência de oxigénio no Gás de Síntese produzido leva à desativação dos catalisadores utilizados para produzir os diversos combustíveis sintéticos. Requer também elevados cuidados pelo fato da mistura gasosa ter na sua constituição hidrogénio e oxigénio, que pode ser explosiva se certos níveis percentuais forem atingidos. O proposto é fazer-se passar o gás produzido por um catalisador D-OX, de modo a este adsorver o oxigénio remanescente (cerca de 5 %), maximizando assim a produção de Gás de Síntese através da diminuição da concentração de oxigénio para níveis inferiores a 1 %.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- J. Gomes, L. Guerra, J. Puna, J. Rodrigues, *Production of renewable synthetic fuels from electricity using the ELECTROFUEL™ concept*, Chempor 2014, 1-7.
- J. Rodrigues, *Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água*, 106779 T.
- Mateus M., Bordado J., dos Santos R., *Potential biofuel from liquefied cork - Higher Heating Value comparison*, Fuel, 174, 2016, 114-117.

#### AGRADECIMENTOS

A.P.C.R. agradece à FCT a bolsa de pós-doutoramento com a referência SFRH/BPD/90883/2012.

Figura A 2 – Poster: Produção de gás de síntese através da eletrólise da água, usando biomassa liquefeita.

**A 4 – RESUMO DA COMUNICAÇÃO ORAL SUBMETIDO NO XXII  
ENCONTRO LUSO-GALEGO 2016****Produção de gás de síntese através da eletrólise da água,  
usando o conceito *Electrocracking***

*K. Moura*<sup>1\*</sup>, *L. Guerra*<sup>2</sup>, *J. Rodrigues*<sup>2</sup>, *J. Puna*<sup>1,3</sup>, *J. Gomes*<sup>1,3</sup>, *J. Bordado*<sup>3</sup>, *M. T. Santos*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Área Departamental de Engenharia Química, ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> GSyF, Pol. Ind. Alto do Ameal, Pavilhão C-13, 2565-641 Torres Vedras, Portugal

<sup>3</sup> CERENA, IST – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

\*katelinemoura@hotmail.com

A procura mundial de energia tem vindo a aumentar nas últimas décadas. A produção de gás de síntese tem uma importância histórica nos períodos de escassez energética, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial. É atualmente, considerada como uma alternativa aos combustíveis fósseis, a fim de assegurar a sustentabilidade energética. O presente trabalho de investigação consiste na produção de gás de síntese através da eletrólise da água, recorrendo ao uso de energia elétrica renovável, e ainda, de biomassa liquefeita (designada de “liquefeito”) como fonte de carbono necessária à obtenção de monóxido e dióxido de carbono. O trabalho foi dividido em duas fases: realização de ensaios a céu aberto, e no protótipo laboratorial de 100 W, usando quatro eletrolisadores diferentes (A, B, C e D), onde a principal diferença entre eles, está no material do que é feito e no tipo de eletrodos utilizados (conforme a *Tabela 1*).

Tabela 1 – As características dos eletrolisadores utilizado, neste trabalho.

	<b>Eletrolisador</b>	<b>Material</b>	<b>Caraterísticas</b>
Protótipo laboratorial	Eletrolisador A	Teflon	4 eletrodos de aço (3 células), com 25 cm <sup>2</sup> de área cada um;
	Eletrolisador B	Aço inox	7 eletrodos de aço (6 células), com área igual a 20 cm <sup>2</sup> cada eletrodo
	Eletrolisador C	Aço inox	7 eletrodos da rede de níquel, com área igual a 20 cm <sup>2</sup> cada eletrodo
	Eletrolisador D	Aço inox	9 eletrodos de aço (8 células) com área igual a 20 cm <sup>2</sup> cada eletrodo

Foram estudadas as influências da concentração do eletrólito, da temperatura e da pressão nas principais saídas do processo, tais como: o caudal dos gases produzido, os teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono e oxigénio, bem como a energia consumida no processo. Tendo em conta os resultados obtidos no eletrolisador D nos ensaios de otimização, as condições ótimas obtidas foram: eletrólito NaOH 1,2 M misturado com 20 % de liquefeito, pressão de 1 bar, temperatura de 70 °C e densidade de corrente igual a 0,100 A/cm<sup>2</sup>. Deste modo, obtiveram-se teores de monóxido, dióxido de carbono e oxigénio iguais a 25,32, 0,00 e 8,01%, (percentagens volumétricas) respetivamente. Por sua vez, o caudal total da mistura gasosa produzida e a energia consumida foram, respetivamente, iguais a 8,31 L/h e 7,75 Wh/L. Esse gás, dependendo das condições operacionais, pode ser convertido em combustíveis sintéticos renováveis, tais como metano, metanol, dimetil éter, diesel, etc., que possam ser utilizados em transporte rodoviário.

**Referências:**

- [1] L. Guerra, J. Gomes, J. Puna, J. Rodrigues, Preliminary study of synthesis gas production from water electrolysis, using the ELECTROFUEL® concept, *Energy*, 89 (2015) 1050-1056.
- [2] J., Rodrigues, Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água, 106779 T.
- [3] Mateus M., Bordado J., dos Santos R, Potential biofuel from liquefied cork - Higher Heating Value comparison, *Fuel*, 174 (2016) 114-11



